

**Über monomere und polymere Tetrazolat-und
Tetrazolmetallkomplexe mit funktionellen Gruppen**

Jürgen Erbe

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552314_0034

Über monomere und polymere Tetrazolat- und Tetrazol-
metallkomplexe mit funktionellen Gruppen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Jürgen Erbe

aus

Schramberg

1978



1. Referent: Prof. Dr. W. Beck

2. Referent: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 12. April 1978

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Mai 1973 bis Januar 1978 im Institut
für Anorganische Chemie der Universität
München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Beck

durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich für
viele hilfreiche Anregungen und seine
verständnisvolle Anleitung.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Seite

1	1,3-Dipolare Cycloaddition von funktionellen Nitrilen und Isonitril an Azidometallkomplexe	7
1.1	Einleitung	7
1.2	Die 1,3-dipolare Cycloaddition	8
1.3	Eingesetzte Metallkomplexe	10
1.4	Bildung von Chelatliganden durch Reaktion am Metall .	11
1.5	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit funktionellen Nitrilen	12
1.5.1	Reaktionen mit Aminonitrilen	12
1.5.2	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit schwefelhaltigen Nitrilen	22
1.5.3	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit Phosphonitrilen	26
1.6.1	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin	34
1.6.2	Diskussion des Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Isonitrilen an Azidokomplexe	38
1.7	Zum Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloadditionen von organischen Nitrilen an den Azidliganden	39
1.8	Zur Stereochemie der Tetrazolatokomplexe	44
2	Übergangsmetallkomplexe mit polymeren Trägern	45
2.1	Einleitung	45
2.2	Allgemeine Darstellungsmethoden	46
2.3	Chlormethyliertes Polystyrol als Träger	50
2.4	Polymeres Diphenylbenzylphosphin	52
2.5	Polymere Komplexe mit d ⁸ -Metallen	52
2.5.1	Polymere Chloro- und Azidometallkomplexe	53
2.5.1.1	1,3-Dipolare Cycloadditionen an polymere Azidophosphinpalladiumkomplexe	54
2.5.1.2	Abspaltung von 5- bzw. 2,5-substituierten Tetrazolen aus den polymeren Tetrazolatokomplexen	56
2.5.1.3	Reaktion von polymerem Azidophosphinpalladium mit Kohlenmonoxid	57

	Seite
2.5.2 Weitere polymere Chlorophosphinkomplexe	58
2.6 Oxidative Addition von chlormethyliertem Polystyrol an Chlorocarbonylbis(triphenylphosphin)-iridium und Äthylenbis(triphenylphosphin)platin	59
2.7 Umsetzungen von Palladium(0)- und Platin(0)komplexen mit polymerem Phosphin	61
2.8 Nitrosylkomplexe mit polymerem Phosphin	63
3 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin und 6-Nitropyridotetrazol mit Übergangsmetallkomplexen	66
3.1 Einführung	66
3.2 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Übergangsmetall(II)halogeniden	67
3.3 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Metallcarbonylverbindungen	69
3.4 Umsetzungen von 6-Nitropyridotetrazol mit Metallkomplexen	71
3.4.1 Umsetzungen mit Cobalt(II)- und Nickel(II)chlorid ...	71
3.4.2 Reaktionen der Azidform des 6-Nitropyridotetrazols ...	71
3.4.2.1 mit Palladium(II)chlorid	71
3.4.2.2 mit Hydridochlorobis(triäthylphosphin)platin(II)	72
3.4.2.3 mit Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0)	72

Experimenteller Teil

	Allgemeine Vorbemerkungen	75
	1.Arbeitsmethodik	75
	2.Physikalische Messungen	75
1	Reaktionen von Azidometallkomplexen mit funktionellen Nitrilen	77
1.1	Darstellung der Azidometallkomplexe	77
1.2	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit funktionellen Nitrilen	79
1.2.1	Umsetzungen mit Aminonitrilen	79
1.2.1.1	Reaktion von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit Glycinonitrilhydrochlorid	79
1.2.1.2	Bis[5-[2-(dimethylamino)äthyl]tetrazolato]bis(triphenylphosphin)palladium(II)	79

1.2.1.3	Reaktion von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit N-Äthyl-N-(2-cyanoäthyl)anilin, N-(2-Acetoxy-äthyl)-N-(2-cyanoäthyl)anilin, 3-(Dimethylamino)-acrylsäurenitril und 2-Aminobenzonitril	80
1.2.1.4	Umsetzung von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit 2-Amino-4-chlorobenzonitril	80
1.2.1.5	Bis[5-(2-amino-5-chlorophenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphin)palladium(II)	80
1.2.1.6	Bis[5-(2-amino-5-nitrophenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphin)palladium(II)	81
1.2.1.7	Umsetzung von 2-Amino-3-chloro-5-nitrobenzonitril mit Diazidobis(triphenylphosphin)palladium	81
1.2.1.8	5-(2-Amino-3-chloro-5-nitrophenyl)tetrazolatocarbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)	82
1.2.1.9	5-(2-Amino-3-chloro-5-nitrophenyl)tetrazolatocarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)	82
1.2.1.10	Bis(5-pyrid-2-yl-tetrazolato-N ¹ ,N ⁷)palladium(II)	83
1.2.1.11	Bis(5-pyrid-2-yl-tetrazolato)bis(diphenylphosphino-äthanpalladium(II)	83
1.2.1.12	(5-Pyrid-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)	84
1.2.1.13	(5-Pyrid-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)	85
1.2.2	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit schwefelhaltigen Nitrilen	85
1.2.2.1	Darstellung der Nitrile	85
1.2.2.2	Umsetzung von Phenylthioacetnitril mit (Ph ₃ P) ₂ M(N ₃) ₂ (M=Pd,Pt) und (Ph ₃ P) ₂ M(CO)N ₃ (M=Rh,Ir) .	85
1.2.2.3	Bis 5-(pentafluorophenylthiomethyl)tetrazolato bis-(triphenylphosphin)palladium(II)	86
1.2.2.4	Bis(5-thien-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)-palladium(II)	87
1.2.2.5	Azido(5-thien-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)-platin(II)	87
1.2.2.6	(5-Thien-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)	88
1.2.2.7	(5-Thien-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)	88

1.2.2.8	Umsetzung von Diazidobis(triphenylarsin)palladium mit Thiophen-2-carbonitril.....	89
1.2.2.9	Tetrakis(5-thien-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)dipalladium(II)	90
1.2.2.10	Bis(5-fur-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)-palladium(II)	90
1.2.3	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit Phosphino-nitrilen	91
1.2.3.1	Darstellung der Phosphinonitrile	91
1.2.3.2	Bis[5[2-(diphenylphosphino)äthyl]Tetrazolato-N ¹ ,P]-palladium(II)	92
1.2.3.3	Bis[5-(2-diphenylphosphino)äthyltetrazolato-N ¹ ,P]-platin(II)	94
1.2.3.4	Umsetzungen von Azidocarbonylbis(triphenylphosphin)-rhodium(I) mit (2-Cyanoäthyl)diphenylphosphin	95
1.2.3.5	Umsetzung von Dinatriumtetrazidometallat (M=Pd,Pt) mit o-Cyanophenyldiphenylphosphin	96
1.2.3.6	[5-(2-Diphenylphosphinophenyl)tetrazolato-N ¹ ,P]-carbonyl(triphenylphosphin)rhodium(I)	97
1.2.3.7	[5-(2-Diphenylphosphinophenyl)tetrazolato]carbonylbis-(triphenylphosphin)iridium(I)	97
1.3	Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit (2-Isocyano-äthyl)diphenylphosphin	98
1.3.1	Darstellung von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin ...	98
1.3.2	Bis[1-(2-diphenylphosphinoäthyl)tetrazolato-C ⁵ ,P]-palladium(II)	98
1.3.3	Reaktion von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin mit Azidocyanobis(triphenylphosphin)platin(II)	99
1.3.4	Umsetzung von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin mit Azido(cyanomethyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) ..	99
2	Übergangsmetallkomplexe mit polymeren Liganden	100
2.1	Dichloroplatin(II)komplexe mit Vinylimidazol und Vinylpyridin	100
2.2	Übergangsmetallkomplexe mit polymerem Phosphin	101
2.2.1	Polymeres Benzoyldiphenylphosphin	101
2.2.2	Umsetzung von polymerem Phosphin mit Tetrachloro-metallat(II) (M=Pd,Pt)	103
2.2.3	Polymere Azidophosphinkomplexe	104

2.2.4	1,3-Dipolare Cycloadditionen von organischen Nitrilen und Acetylendicarbonsäuredimethylester an polymeres Diazidophosphin palladium(II)	105
2.2.4.1	Addition von Acetonitril	105
2.2.4.2	Addition von Benzonitril	106
2.2.4.3	Addition von Carbomethoxyacetonitril	106
2.2.4.4	Addition von Malodinitril	106
2.2.4.5	Addition von Phthalodinitril	107
2.2.4.6	Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester	107
2.2.5	Abspaltung von 5- bzw. 2,5-substituierten Tetrazolen	107
2.2.6	Reaktion von polymerem Diazidophosphin palladium mit Kohlenmonoxid	109
2.2.7	Polymeres Dichlorophosphin palladium aus Tetrachlorobis(tri-n-butyolphosphin)dipalladium(II)	109
2.2.8	Polymeres Chloro(h ³ -methallyl)phosphin palladium(II) .	110
2.2.9	Polymeres Chlorocarbonyldiphosphiniridium(I)	110
2.3	Oxidative Addition von Merrifield Harz	
2.3.1	an Chlorocarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I) ...	110
2.3.2	an Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0)	111
2.4	Umsetzung von polymerem Phosphin mit Palladium(0)- und Platin(0)komplexen	111
2.5	Nitrosylkomplexe mit polymerem Phosphin	113
3	Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin und 6-Nitropyridotetrazol mit Übergangsmetallkomplexen	115
3.1	Reaktionen mit Tetrazolo(1,5-a)pyridin	115
3.1.1	Dichlorobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]mangan(II)	115
3.1.2	Dibromo[tetrazolo(1,5-a)pyridin] ₂ ,5mangan(II)	115
3.1.3	Dichlorotris[tetrazolo(1,5-a)pyridin]eisen(II)	116
3.1.4	Dichloro[tetrazolo(1,5-a)pyridin]cobalt(II)	116
3.1.5	Dichloro[tetrazolo(1,5-a)pyridin]nickel(II)	116
3.1.6	Dibromo[tetrazolo(1,5-a)pyridin]nickel(II)	117
3.1.7	Dichlorobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]palladium(II) ...	117
3.1.8	Dichloro[tetrazolo(1,5-a)pyridin]kupfer(II)	117
3.1.9	Dichlorobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]zink(II)	118
3.1.10	Dibromobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]zink(II)	118
3.2	Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Metallcarbonylen	119

	Seite
3.2.1 Pentacarbonyl[tetrazolo(1,5-a)pyridin]chrom(0)	119
3.2.2 Pentacarbonyl[tetrazolo(1,5-a)pyridin]wolfram(0) ...	119
3.2.3 Umsetzung von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Octacarbonyldicobalt	120
3.3 Umsetzungen von 6-Nitropyridotetrazol mit Metallkomplexen	120
3.3.1 Dichlorobis(5-nitropyrid-2-yl-amin)palladium(II) ...	120
3.3.2 Chloro(5-nitropyrid-2-yl)amidobis(triäthyl- phosphin)platin(II)	121
3.3.3 Azido(5-nitropyrid-2-yl-diazo)bis(triphenylphosphin)- platin	121
Zusammenfassung	123
Literatur	126

Allgemeiner Teil

1. 1.3-Dipolare Cycloaddition von funktionellen Nitrilen und Isonitril an Azidometallkomplexe

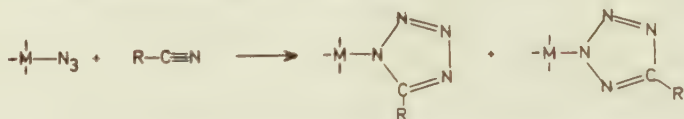
1.1 Einleitung

Pseudohalogenide nehmen in der Chemie der Übergangsmetalle einen breiten Raum ein. Neben der Untersuchung ihrer Ligandeneigenschaften und ihrer Struktur¹²⁻¹⁴⁾, die in erheblichem Umfang Gegenstand der "klassischen Komplexchemie" war¹⁻¹¹⁾, fand in der Folge das Studium der Reaktivität komplex gebundener Pseudohalogenidliganden besonderes Interesse¹⁵⁻²²⁾.

Erst relativ spät wurde das chemische Verhalten des komplex gebundenen, nach Birckenbach²³⁾ zu den Pseudohalogeniden zu rechnenden Azidions untersucht. Azidokomplexe sind energiereiche Verbindungen, deren thermodynamische Instabilität durch die brisante Zersetzlichkeit der binären Verbindungen augenscheinlich wird. Erst durch die "Verdünnung" mit großvolumigen Liganden wie etwa Triphenylphosphin^{7,24)} oder durch großvolumige Gegenionen in anionischen Azidokomplexen^{25,26)} oder in ihren Lösungen lassen sich diese Komplexe handhaben²⁷⁾. Der Azidligand wird so einer Reihe von Reaktionen zugänglich. Seine höchsten besetzten Molekülorbitale sind antibindend²⁸⁾, d.h. Wechselwirkung mit Elektronenakzeptoren und elektronenarmen Verbindungen ist energetisch günstig. Solche Reaktionen am Azidliganden können entweder unter Stickstoffabspaltung verlaufen, wie in der Reaktion mit Kohlenmonoxid^{29,30)}



oder unter Addition von Mehrfachbindungssystemen zu metall- gebundenen anionischen Heterocyclen³¹⁻³³⁾



Einige der gebildeten Heterocyclen stabilisieren sich durch Stickstoffabspaltung zu einem dreiatomigen Pseudohalogenid, zum Beispiel durch den Zerfall des Thiatriazolthionatoanions zum Isothiocyanatanion³⁴⁾.

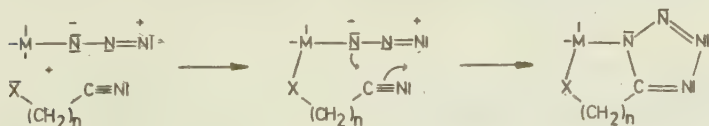
1.2 Die 1.3-dipolare Cycloaddition

Die 1.3-dipolare Cycloaddition wurde von R.Huisgen als allgemeines Reaktionsprinzip erkannt und eingehend untersucht^{35-41; s.auch 42)}.

Von W.Beck und Mitarb. wurde eine Reihe von Cycloadditionen an den komplex gebundenen Azidliganden beschrieben⁴³⁻⁴⁶⁾. Als Dipolarophile reagieren Verbindungen mit Mehrfachbindungen wie organische Nitrile R-CN, organische Isonitrile R-NC, Alkene und Alkine, CS₂ usw. In jedem dieser Fälle wird eine (2+3+5)-Cycloaddition beobachtet, die oft im Gegensatz zu den Reaktionen von organischen Aziden⁴⁷⁻⁵⁰⁾, Alkali- oder Ammoniumaziden^{51,52)}, Stickstoffwasserstoffsäure⁵³⁾ bzw. Trialkylsilylaziden⁵⁴⁾ mit organischen Mehrfachbindungssystemen bei überraschend milden Bedingungen abläuft. Bei den Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit Nitrilen und Alkinen ergeben sich Reaktivitätsabstufungen, die in folgender Weise von den induktiven elektronischen Effek-

ten der Gruppen R abhängen⁵⁵⁾. Die Reaktion erfolgt um so leichter, je elektronenziehender die Reste sind. So reagieren in α -Stellung halogensubstituierte Nitrile oder die erste Nitrilgruppe des Malodinitrils besonders leicht, während alkylsubstituierte Nitrile nur langsam reagieren und die zweite Nitrilgruppe des Malodinitrils durch die Reaktion der ersten zum negativ geladenen Tetrazolatrest vollkommen desaktiviert wird. Die ohnehin weniger reaktiven Alkene und Alkine reagieren nur noch, wenn die Elektronendichte in ihren Mehrfachbindungen durch stark elektronenziehende Substituenten erniedrigt wird, wie durch die Carbomethoxygruppen des Acetylendicarbonsäuremethylesters⁵⁶⁾. Ein inverses Verhalten zeigen die Isonitrile⁵⁷⁾.

In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, diese Cycloadditionsreaktionen auszubauen, insbesondere durch Verwendung von Dipolarophilen, die noch gleichzeitig Donoratome tragen. Solche Cycloadditionen sollten zu neuartigen Chelatkomplexen führen. Auch sollte geklärt werden, ob dadurch auch weniger elektronenarme Nitrile zur Reaktion gebracht werden können, z.B. nach dem allgemeinen Schema



X = Donoratom

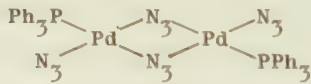
n = 1 oder 2,

bzw. ob die Reaktionsgeschwindigkeiten der Cycloadditionen beeinflusst werden.

1.3 Eingesetzte Metallkomplexe

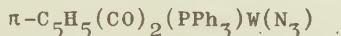
Als komplexe Metallazide werden in der vorliegenden Arbeit die aus früheren Arbeiten als sehr reaktionsfähig bekannten planaren Verbindungen von d⁸-Übergangsmetallen eingesetzt; besonders der Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, die analoge Verbindung mit Triphenylarsin $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und der azidoverbrückte Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_2$ werden verwendet. Weiterhin werden Reaktionen mit den Di- und Monoazidokomplexen des Platins $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{N}_3)$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{N}_3)$ und den Vaska-analogen Komplexen des Rhodiums und Iridiums $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{N}_3)$ durchgeführt.

Tabelle 1 Eingesetzte Azidometallkomplexe

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	(a)
	(b)
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	(c)
$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	(d)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	(e)
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$	(f)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{N}_3)$	(g)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{N}_3)$	(h)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_3)$	(i)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)$	(j)

Mit Azidocyclopentadienyldicarbonylleisen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{N}_3)$ und Acetylendicarbonsäureester wurde kürzlich eine Cycloaddi-

tion beschrieben⁵⁸⁾, auch wurde eine Cycloaddition von Tri-fluoracetonitril an Tetraphenylarsoniumazidopentacarbonylwolframamat $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ beobachtet⁵⁹⁾. Der Versuch, Azidocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphinwolfram

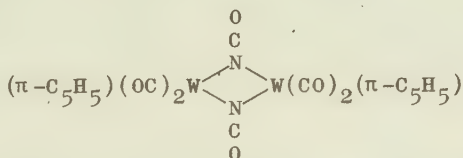


(νN_3 Absorption bei 2063/cm;

νCO Absorption bei 1935 und 1862/cm),

das aus dem entsprechenden Chlorokomplex durch Anionenaustausch erhalten wurde, durch Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$ und $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-NC}$ einer Cycloaddition zuzuführen, scheiterte an der Reaktionsträgheit des Komplexes.

Die Umsetzung von Chlorocyclopentadienyltricarbonylwolfram mit Natriumazid in Tetrahydrofuran führt nicht zum entsprechenden Azidokomplex; vielmehr erhält man einen vermutlich dimeren Isocyanatkomplex durch nucleophilen Angriff des Azids am C-Atom einer Carbonylgruppe:

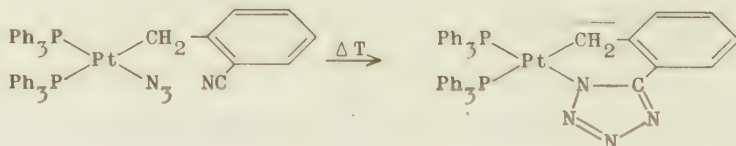


Im Infrarotspektrum findet man die $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ -Absorption bei 2252/cm (fest in KBr).

1.4 Bildung von Chelatliganden durch Reaktion am Metall

Zweizählige Chelatliganden mit gleichen oder verschiedenen Donoratomen sind in sehr großer Anzahl bekannt, z.B. in den klassischen Werner-Komplexen. Heute läßt sich praktisch jede denk-

bare Kombination der in der Komplexchemie relevanten Donor-
atome verwirklichen⁶⁰⁾. Zur Darstellung der Chelatkomplexe
werden im allgemeinen die Metallverbindungen mit den "ferti-
gen" Liganden zur Reaktion gebracht. Weniger untersucht wur-
den bisher Komplexe, bei denen das chelatbildende System erst
durch Reaktion an einem gebundenen Liganden entsteht. Als
Beispiel hierfür können Metallierungsreaktionen betrachtet
werden, wie etwa die ortho-Metallierung am C₂-Atom einer Phe-
nylgruppe von koordiniertem Triphenylphosphin und ähnlichen
Systemen^{61,62)}. Ein weiteres Beispiel für die Bildung eines
Chelats am Komplex ist die sogenannte Templatereaktion, wie die
Kondensation von Diaminen mit Aldehyden in Gegenwart von Me-
tallionen⁶³⁾. Kürzlich wurde von Ros et al. der Aufbau eines
Chelatsystems via Cycloaddition durch intramolekulare Reaktion
von σ -gebundenem Benzylnitril mit Azid in einem Platinkomplex
beschrieben⁶⁴⁾



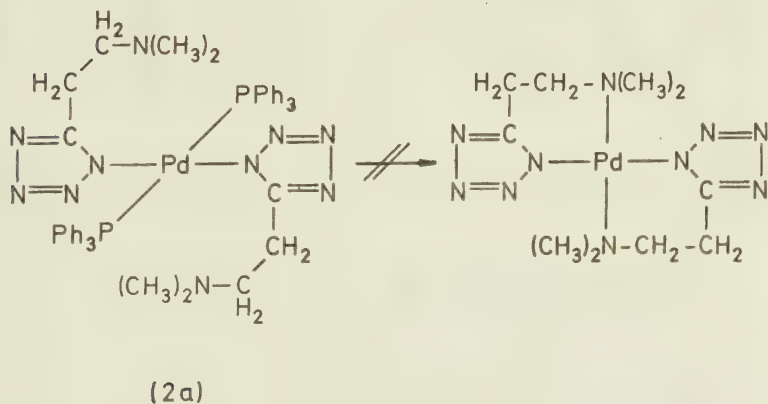
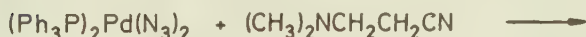
1.5 Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit funktionellen Nitrilen

1.5.1 Reaktionen mit Aminonitrilen

Die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit der einfachsten Verbin-
dung dieser Art, dem Glycinonitril $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$ (1), das
- unter Zusatz von Triäthylamin - als Hydrochlorid eingesetzt

wurde, führte zwar im Verlauf von 30 Stunden zu einer azid-freien Reaktionslösung, jedoch konnte kein Cycloadditionsprodukt aus der unübersichtlich verlaufenden Reaktion gewonnen werden.

Aus der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit dem nächsthöheren Homologen $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CN}$ (2) läßt sich in sehr langsam verlaufender Reaktion der Ditetrazolatokomplex (2a) erhalten. Jedoch kann auch bei längeren Reaktionszeiten und erhöhter Temperatur eine Substitution des Phosphins durch die β -Aminogruppe nicht erreicht werden.



Andere Substituenten R_1 und R_2 am Stickstoffatom führen bereits bei der Cycloaddition zu unerwarteten Schwierigkeiten. So reagieren die Aminonitrile $(\text{Ph})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CN}$ (3) und

Tabelle 2

Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen der Azidometallkomplexe a-j mit funktionellen Nitrilen

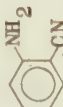
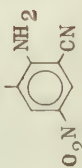
Aminonitrile	Azido metall komplex	Reaktionsprodukt	
H_2N-CH_2-CN	(1)	*	(2a)
$(CH_3)_2N-CH_2CH_2-CN$	(2)	$(Ph_3P)_2Pd[N_4C-CH_2CH_2N(CH_3)_2]^2$	
$(Ph)(C_2H_5)N-CH_2CH_2-CN$	(3)	*	
$(Ph)(CH_3COOCH_2CH_2)N-CH_2CH_2-CN$	(4)	*	
$(CH_3)_2N-CH=CH-CN$	(5)	*	
	(6)	*	
	(7)	**	
	(8)	$(Ph_3P)_2Pd[N_4C-C_6H_3(NH_2)(Cl)]_2$	(8a)
	(9)	$(Ph_3P)_2Pd[N_4C-C_6H_3(NH_2)(NO_2)]_2$	(9a)
	(10)	*	
	(i)	$(Ph_3P)_2Rh(CO)[N_4C-C_6H_2(NH_2)(Cl)(NO_2)]$	(10i)
	(j)	$(Ph_3P)_2Ir(CO)[N_4C-C_6H_2(NH_2)(Cl)(NO_2)]$	(10j)

Tabelle 2 Fortsetzung

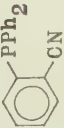
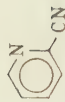
Phosphinonitrile	Azido metall komplexe	Reaktionsprodukt
	(17)	
	(a)	[*]
	(d)	[*] (Ph ₂ (o-NC-Ph)P) ₂ Pd(N ₃) ₂ (17a)
	(e)	[*]
	(f)	(Ph ₂ (o-NC-Ph)P) ₂ Pt(N ₃) ₂ (17f)
	(i)	(Ph ₃ P)Rh(CO)(N ₄ C-C ₆ H ₄ PPH ₂) (17i)
	(j)	(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(N ₄ C-C ₆ H ₄ PPH ₂) (17j)

Tabelle 3

Reaktionsprodukte mit funktionel-
lem Isonitril

Ph ₂ P-CH ₂ CH ₂ -NC	(18)	
	(a)	Pd(CN ₄ -CH ₂ CH ₂ PPH ₂) ₂ (18a)
	(g)	[Pt(CN ₄ -CH ₂ CH ₂ PPH ₂)(CN)] ₂ (18g)
	(h)	(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ -NC)Pt(CN ₄ CH ₂ CH ₂ PPH ₂)(CN) (18g')
		(Ph ₂ P)Pt(CH ₂ CN)(CN ₄ -CH ₂ CH ₂ PPH ₂) (18h)
		neben [(NCCH ₂)Pt(CN ₄ CH ₂ CH ₂ PPH ₂)] ₂ (18h')

* keine Cycloaddition, ** Cycloaddition beobachtet, doch kein Produkt zu isolieren



(11)	(a)	$\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	(11a)
	(i)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_4\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})$	(11i)
	(j)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_4\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})$	(11j)

Thionitrile

(12)	(e)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S-CH}_2\text{-CN}$	(12e)
(13)	(a)	$\text{C}_6\text{F}_5\text{S-CH}_2\text{-CN}$	(13a)
(14)	(a)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{S})_2$	(14a)
	(b)	$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{S})_2]_2$	(14b)
	(c)	$[\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{S})_2]_n$	(14c)
	(e)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{S})$	(14e)
	(i)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{S})$	(14i)
	(j)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{S})$	(14j)



(15)	(a)	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-C}_4\text{H}_3\text{P})_2$	(15a)
------	-----	--	-------

Phosphinonitrile

(16)	(a)	$\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	(16a)
	(d)	$\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	(16a)
	(f)	$\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	(16f)
	(i)	$[\text{Ph}_2(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)\text{PRh}(\text{N}_4\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]_2$	(16i)

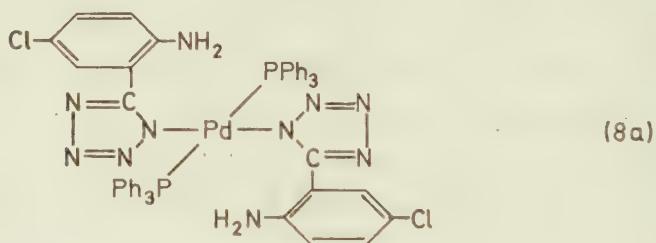
$(\text{Ph})(\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2)\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CN}$ (4) auch nach langen Reaktionszeiten und Temperaturen bis 150°C nicht unter Cycloaddition. Unter diesen Bedingungen wird das Zentralatom zu metallischem Palladium reduziert, daneben findet man nur praktisch stickstofffreie organische Reaktionsprodukte. Diese Abhängigkeit von den recht weit entfernten Substituenten ist überraschend. Mesomere Desaktivierung ist ausgeschlossen, induktiv wirkende Effekte sollten die Bereitschaft zur Cycloaddition verstärken.

Bei Verbindungen, in denen die Nitrilgruppe einem sp^2 -Kohlenstoffatom benachbart ist, kann die Reaktivität durch zusätzliche Resonanzeffekte beeinflusst werden. Tatsächlich erweist sich die Nitrilgruppe der einfachsten Verbindung dieser Art $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ (5) für eine Cycloadditionsreaktion als zu elektronenreich. Auf Grund des $(-)\text{M}$ -Effektes der Aminogruppe ist dies auch zu erwarten.

Auch das in seiner elektronischen Struktur am $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CN}$ -Fragment vergleichbare o-Aminobenzonitril (6) reagiert selbst beim Erhitzen auf 150°C nicht mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$.

Durch die Einführung von weiteren Substituenten, die durch mesomere oder induktive Wirkung der Cyanogruppe Elektronendichte entziehen können, gelingt jedoch eine Cycloaddition. 2-Amino-4-chlorobenzonitril (7) reagiert bereits mit der Azidogruppe des Palladiumkomplexes, allerdings erlauben es die drastischen Reaktionsbedingungen nicht, einen reinen Ditetrazolatokomplex zu fassen. Die geringe, im Vergleich zu 2-Aminobenzonitril aber doch vorhandene Reaktionsbereitschaft läßt sich durch den günstigen $(-)\text{I}$ -Effekt der Chlorogruppe

erklären, der durch den elektronenschiebenden, mesomeren Effekt wieder eingeschränkt wird. Wesentlich reaktiver gegenüber der Azidogruppe ist 2-Amino-5-chlorbenzonitril (8), in welchem die Nitrilgruppe durch induktiven Effekt an Elektronen verarmt, durch mesomeren Effekt, der sich nicht auf die Nitrilgruppe auswirkt, aber die Donorfähigkeit der Aminogruppe zurückgedrängt wird. Bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit (8) erhält man den Komplex (8a) mit Phosphinsubstituenten.



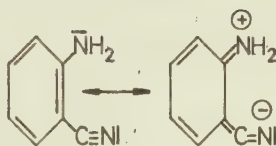
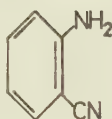
Darstellung der elektronischen Effekte der Aminonitrile

Verbindung

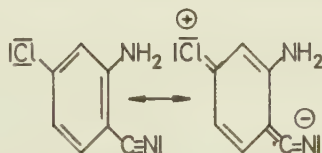
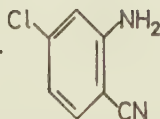
I-Effekte

M-Effekte

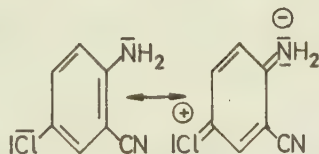
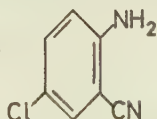
2-Amino-
benzonitril



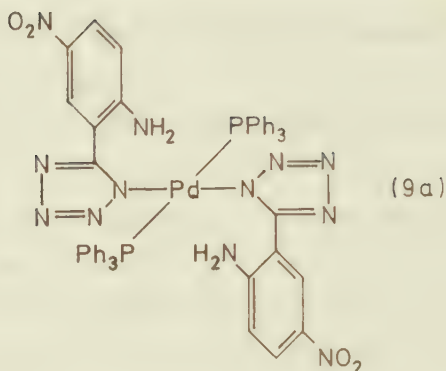
2-Amino-4-chloro-
benzonitril



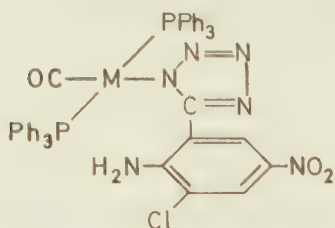
2-Amino-5-chloro-
benzonitril



Beim 2-Amino-5-nitrobenzonitril konkurrieren - neben den, die Cycloaddition begünstigenden induktiven Wirkungen - die mesomeren Wirkungen der Nitril- und der Nitrogruppe um die Elektronen der Aminogruppe, so daß der Nitrilrest insgesamt stark an Elektronen verarmt. Bei den Umsetzung mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ erhält man deshalb das Cycloaddukt (9a)



Eine noch erhöhte Reaktionsfähigkeit schließlich zeigt 2-Amino-3-chlor-5-nitrobenzonitril (10), welches sich außer mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (diese Reaktion wurde nur infrarotspektroskopisch verfolgt) auch mit den Rhodium- und Iridiumverbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{N}_3)$ zu den entsprechenden Tetrazolatoverbindungen (10i) bzw. (10j) umsetzt.



10i: M = Rh

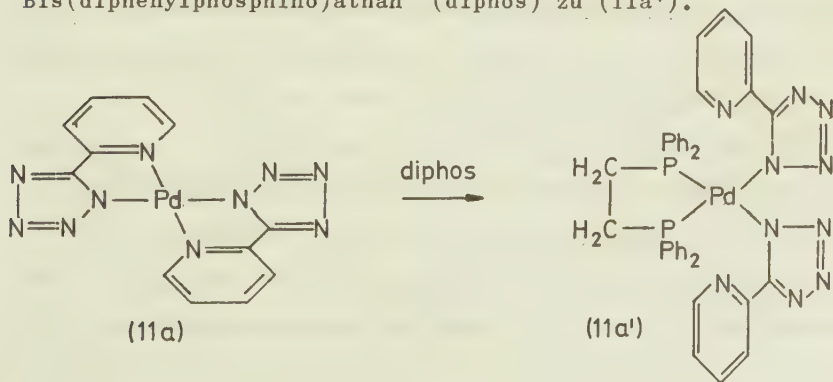
10j: M = Ir

Bei allen Reaktionen mit Aminonitrilen wurde keine Chelatbildung unter Bindung der Aminofunktion an das Metall festgestellt. Dies läßt sich so verstehen, daß durch die mesomere

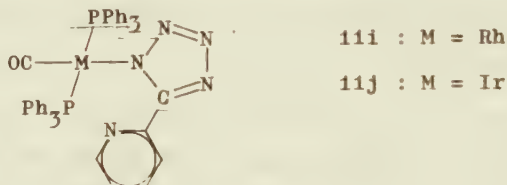
und/oder induktive Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Aminostickstoff dessen Basizität herabgesetzt wird. Die νCO -Absorptionen im Infrarotspektrum der oben genannten Rhodium- und Iridiumcarbonyltetrazolatokomplexe (10i) und (10j), die bei 1997 bzw. 1987/cm liegen, entsprechen denen bereits bekannter, nicht zu Chelatbildung befähigter Tetrazolatokomplexe⁶⁵⁾, so daß eine prinzipiell mögliche Pentakoordination unwahrscheinlich ist.

Auf andere Art bietet sich das Stickstoffatom in Pyridin-2-carbonitril (11) als Donoratom an. Mesomere Effekte sind hier ausgeschlossen. Der Pyridinstickstoff wirkt induktiv elektronenziehend. Die Umsetzung mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ führt über die zweifache Cycloaddition hinaus zur Substitution der Triphenylphosphinliganden durch den Pyridinstickstoff, die durch die Chelatbildung ermöglicht wird zu (11a). Der Chelatring läßt sich auch durch Umsetzung mit einem großen Überschuß an Triphenylphosphin nicht öffnen.

Dagegen erfolgt eine solche Ringöffnung mit dem zweizähligen Bis(diphenylphosphino)äthan (diphos) zu (11a').



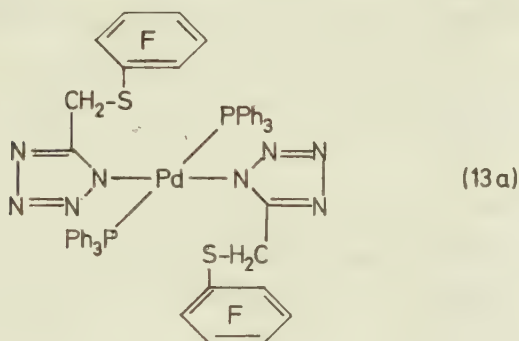
Keine Chelatbildung beobachtet man bei den Monotetrazolatokomplexen (11i) und (11j) aus den Reaktionen von Pyridin-2-carbonitril mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_3)$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)$, obwohl die Verbindungen in Lösung teilweise Phosphin abspalten, wie aus den in Lösung ermittelten Molmassen zu erkennen ist, die um 25% bzw. 6% zu niedrig gefunden werden.



1.5.2 Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit schwefelhaltigen Nitrilen

Ein Schwefelatom in α -Stellung zur Nitrilgruppe deaktiviert diese für eine Cycloaddition. Während mit Acetonitril und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ noch eine Cycloaddition zu erreichen ist⁵⁵⁾, reagiert Phenylthioacetonitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2\text{CN}$ (12) infolge des Donoreffektes des Schwefels mit den Azidokomplexen des Palladiums, Rhodiums und Iridiums nicht. Nur aus der Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$, die bei extremen Bedingungen durchgeführt wurde, ließ sich in geringer Ausbeute das Cycloaddukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ (12e) gewinnen. Führt man nun am Phenylrest stark elektronenziehende Substituenten ein, so kann das Nitril für die Cycloaddition aktiviert werden. So reagiert Pentafluorphenylthioacetonitril (13), das aus der Umsetzung von Natriumpentafluorphenolat und Chloracetonitril erhalten wurde, mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ zu (13a), in

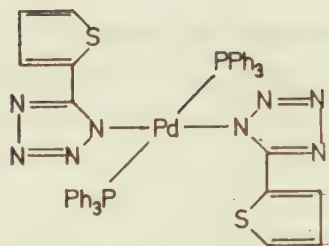
welchem allerdings das Donor-/Akzeptorvermögen des Schwefels nicht ausreicht, um eine Chelatbildung durch Phosphinsubstitution zu ermöglichen.



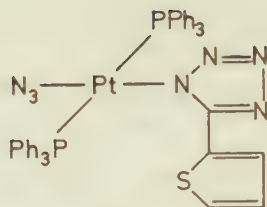
Thiophen-2-carbonitril (14), analog dem Pyridin-2-carbonitril ein 6π -Elektronensystem mit einem freien sp^2 -Elektronenpaar am Heteroatom, zeigt gegenüber diesem geringere Reaktionsfähigkeit. Mit $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ und $(Ph_3P)_2M(CO)(N_3)$ ($M = Rh, Ir$) werden die erwarteten Tetrazolatokomplexe (14a), (14i) und (14j) erhalten, mit $(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$ reagiert nur eine Azidgruppe zu (14e).

Diese wesentlich geringere Reaktivität der zweiten Azidgruppe des zuerst gebildeten Monotetrazolatoazidoplatinokomplexes wurde auch schon früher beobachtet⁶⁶⁾.

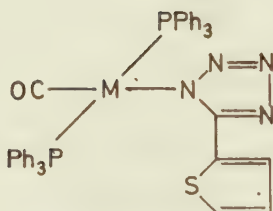
Die bei Pyridin-2-carbonitril aber spontan eintretende Phosphinsubstitution wird mit Thiophen-2-carbonitril nicht beobachtet. Erst mit dem Triphenylarsinkomplex $(Ph_3As)_2Pd(N_3)_2$ tritt



(14a)



(14e)

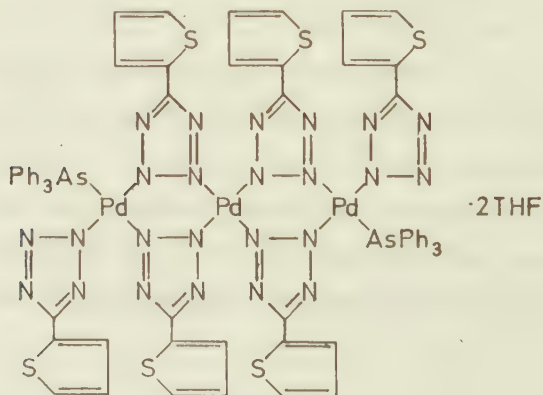


14i: M = Rh

14j: M = Ir

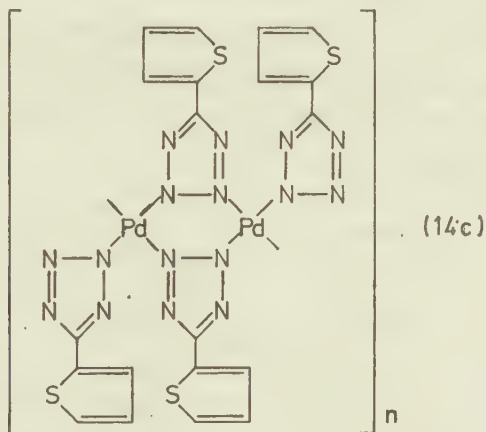
auch Ligandensubstitution unter Bildung von (14c) ein.

Aus der Lösung kann durch Ausfällen ein weiteres Produkt isoliert werden, das nach Elementaranalyse und gefundenem Molekulargewicht trimer ist: Neben endständigen Tetrazolatliganden müssen hier auch Tetrazolatbrücken vorliegen:

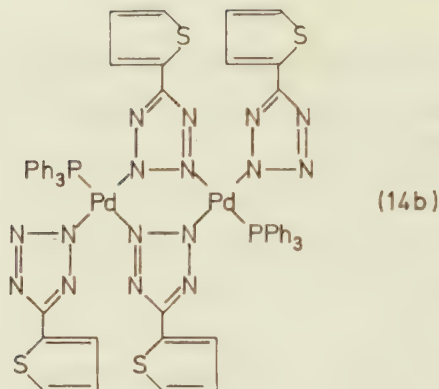


Die prinzipiell mögliche Koordination der Brückenliganden über N und S kann aufgrund der sich ergebenden ungünstigen Ringgrösse ausgeschlossen werden.

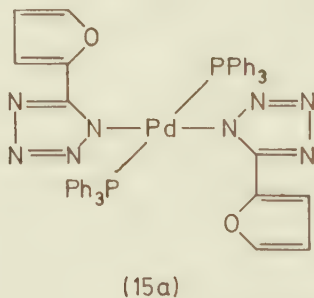
Dieses Trimere muß als Zwischenprodukt bei der Bildung des arsinfreien Produktes (14c) betrachtet werden. Das Arsin wird durch ein Tetrazolat-N-Atom substituiert unter Bildung eines polymeren Komplexes. Das Schwefelatom koordiniert nicht zu einer monomeren S-Tetrazolatchelatverbindung.



Die Umsetzung von Thiophen-2-carbonitril mit dem verbrückten Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$ führt zu einem Di-tetrazolatokomplex (14b) mit einem Triphenylphosphinliganden pro Palladium. Vermutlich ist wie bei (14c) das Schwefelatom nicht am Palladium koordiniert und damit sind auch hier Tetrazolatbrücken und dimere Struktur anzunehmen. Beachtenswert ist aber, daß das Phosphin im Gegensatz zu Arsin nicht substituiert wird.



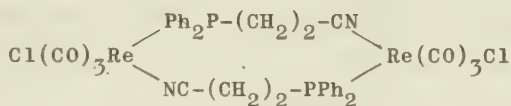
Furan-2-carbonitril (15) reagiert erwartungsgemäß mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ analog Thiophencarbonitril, d.h. zu dem Tetrazolatokomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (15a), ohne daß Phosphin substituiert wird.



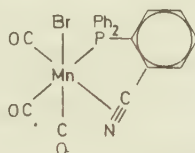
1.5.3 Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit Phosphino-nitrilen

Chelatliganden, die Phosphor als Donoratom enthalten, gibt es in vielen Kombinationen mit S-, Se-, N-, P- und As-Atomen. Daneben kennt man Phosphine, die an geeigneter Stelle im Molekül ein oder mehrere zur Koordination befähigte Mehrfach-

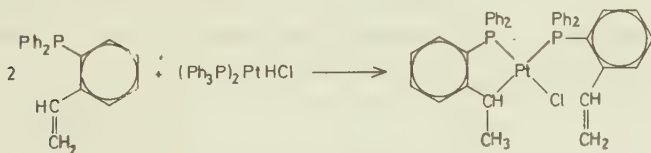
bindungssysteme enthalten, wie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)^{67)}$ oder $\text{Ph}_2\text{P}(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---})$, Phosphinonitrile können dabei sowohl über das freie Elektronenpaar am Stickstoff als auch über das π -Bindungssystem gebunden sein. So ist vom (2-Cyanoäthyl)diphenylphosphin der zweikernige Komplex



bekannt⁶⁸⁾, während der Mangankomplex des (o-Cyanophenyl)-diphenylphosphins mit π -gebundener Nitrilgruppe formuliert wird⁶⁹⁾:



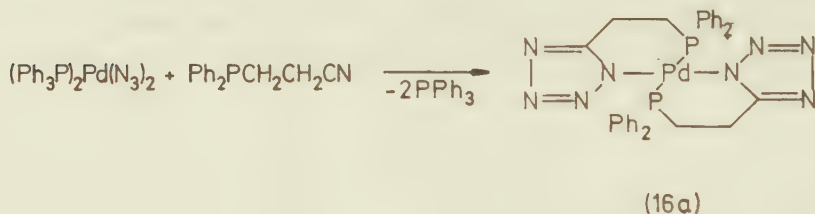
Häufig sind jedoch gerade diese Liganden mit Mehrfachbindungen nicht nur zur Koordination befähigt, sondern gehen noch weitere Reaktionen ein. Zum Beispiel reagiert Diphenyl-o-styrylphosphin unter Addition an die Doppelbindung bzw. unter Einschiebung der Doppelbindung in eine Metall-H-Bindung⁷⁰⁾:



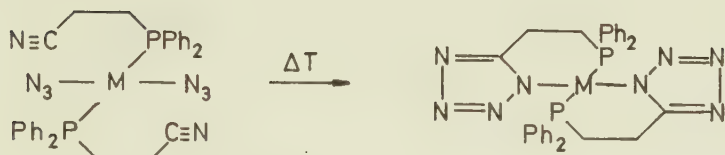
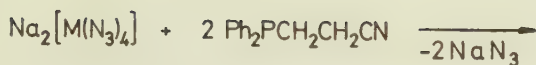
Der Versuch, aus Kaliumdiphenylphosphid und Chloracetonitril

dargestelltes Cyanmethyldiphenylphosphin mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ oder $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ umzusetzen, ergab nicht die erwarteten Tetrazolatokomplexe, sondern stets stickstoffärmere Produkte, die kein Azid enthielten.

Die erwartete Cycloaddition wurde jedoch bei der Umsetzung von (2-Cyanoäthyl)diphenylphosphin (16)⁷¹⁾ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ beobachtet; unter Substitution des Triphenylphosphins wird der Chelatkomplex (16a) erhalten:



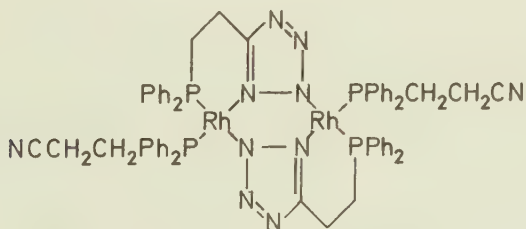
Bei der Umsetzung dieses Cyanophosphins mit $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ erhält man zunächst den Diazidodiphosphinkomplex, der beim Erhitzen in Aceton zum Tetrazolatokomplex (16a) cyclisiert. Mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ und dem Cyanophosphin (16) wurde kein Tetrazolatokomplex erhalten. Die Reaktion mit $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ verlief jedoch wie beim entsprechenden Palladiumkomplex zum Diazidokomplex, der beim anschließenden Erhitzen den Tetrazolatokomplex (16f) ergab.



16 a: M = Pd

16 f: M = Pt

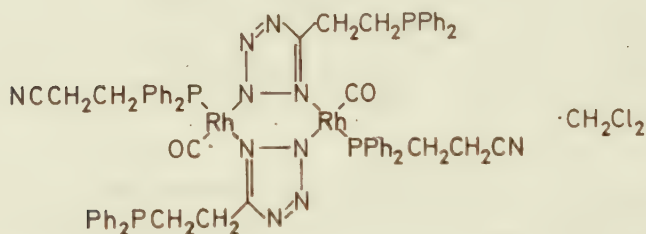
Mit den Vaska-analogen Azidoverbindungen wurden keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten: Die Umsetzung mit der Rhodiumverbindung (i) lieferte ein schwerlösliches Produkt, das kein Carbonyl enthielt (16i).



(16 i)

Die Formulierung dieser Verbindung als Dimeres und nicht als Monomeres mit π -gebundener Nitrilgruppe wird durch die gegenüber dem freien Nitril praktisch unveränderte ν_{CN} -Infrarotabsorption gestützt.

Ein carbonylhaltiges Produkt, das sich aus der Mutterlauge durch Fällung isolieren läßt, wird nach Infrarotspektrum, Analyse und Molmassebestimmung am besten als



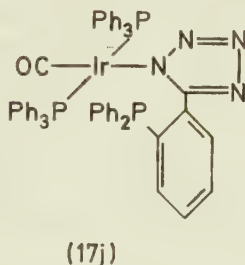
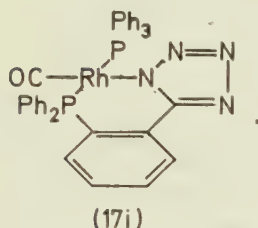
formuliert.

Eine überraschend geringe Reaktivität gegenüber Azidokomplexen zeigt (o-Cyanophenyl)diphenylphosphin (17) wie man an der langsamen Abnahme der $\nu_{\text{as N}_3}$ -Absorption im Infrarotspektrum bei den Reaktionen der Mono- bzw. der Diazidokomplexe des Palladiums und des Platins erkennen kann. Die erhaltenen Produkte enthalten nur noch wenig Stickstoff.

Die Reaktion des Phosphins (17) mit $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ bzw. $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ führt zu den Diazidodiphosphinkomplexen

$(o\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$. Intra- oder intermolekulare Cycloaddition läßt sich auch durch längeres Erwärmen nicht erreichen.

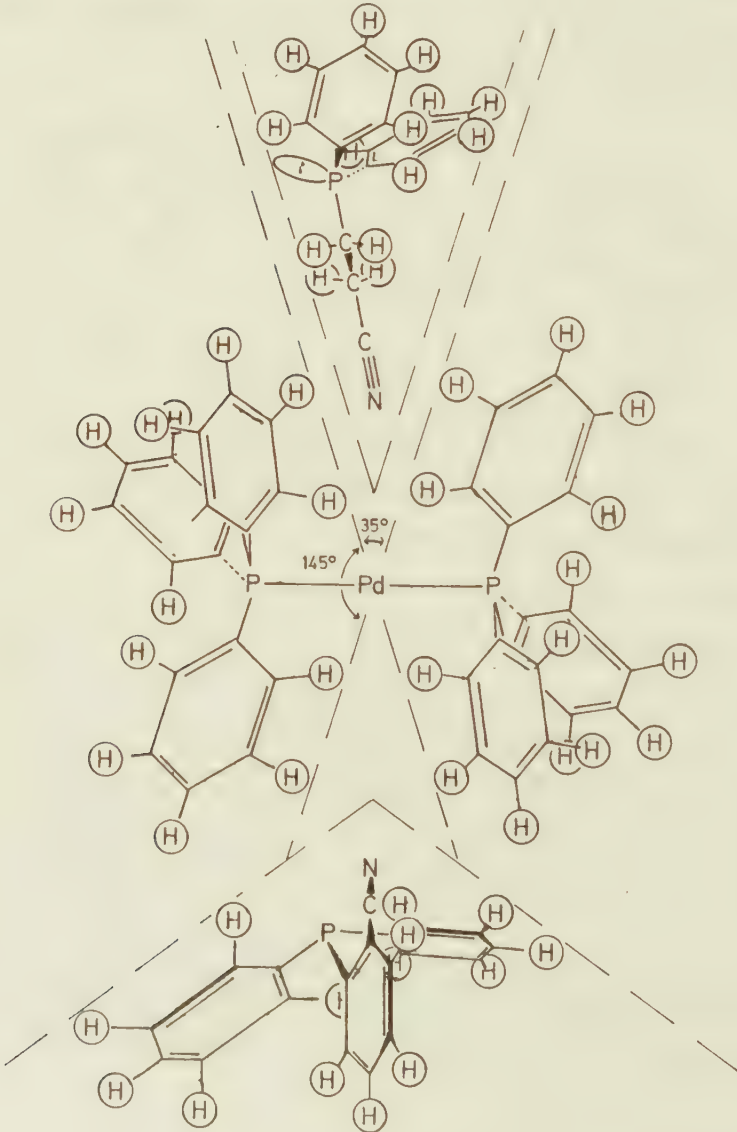
Dagegen werden mit den Vaska-Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{N}_3)$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und dem Phosphin (17) die Cycloaddukte (17i) und (17j) erhalten.



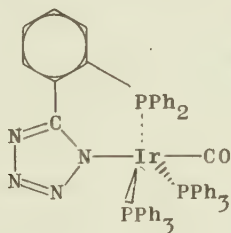
Bei der Iridiumverbindung erfolgt keine Chelatbildung, was vermutlich auf den größeren Radius des Iridiumatoms verglichen mit dem Rhodiumatom zurückzuführen ist.

Zur Erklärung des chemischen Verhaltens von (o-Cyanophenyl)-diphenylphosphin müssen vor allem sterische Effekte herangezogen werden. Der Öffnungswinkel des Kegels mit der Spitze im zentralen Metallatom (siehe Abb.1), dessen Fläche tangential an den van-der-Waals-Radien der äußersten Ligandenatome anliegt, beträgt beim Triphenylphosphin 145° ⁷²). Der Eintauchwinkel für den Reaktanden, der im ersten Reaktionsschritt mit dem Metallatom in Wechselwirkung tritt, liegt demnach bei 35° . Diese Größenordnung entspricht dem Öffnungswinkel, der für (2-Cyanäthyl)diphenylphosphin zur Wechselwirkung mit dem Metallatom genügt, wie eine Abschätzung an einem Molekülmodell zeigt.

Abb. 1: Darstellung der sterischen Verhältnisse bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$ (N_3 -Liganden wurden weggelassen)



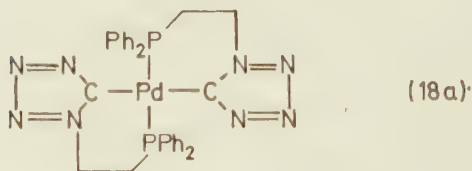
Die Abschätzung des Kegelwinkels für den (o-Cyanophenyl)diphenylphosphinliganden ergibt einen weit höheren Wert in der Größenordnung von 110° . Dem Nitril (16) sollte es also leicht möglich sein, mit dem Zentralmetall in Wechselwirkung zu treten, und somit sollte der erste Reaktionsschritt zur Cycloaddition gelingen. Beim Nitril (17) ist eine solche Metall-Nitril-Wechselwirkung nur möglich, wenn wie mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_3)$ eine Phosphinabspaltung dem Reaktanden den Zutritt ermöglicht. Für die analoge Iridiumverbindung gilt dies nicht; die Cycloaddition ohne Phosphinsubstitution kann hier möglicherweise dadurch zustande kommen, daß sich mit zunehmendem Metallradius der Öffnungswinkel erheblich aufweiten kann. Auch ist eine Pentakoordination mit einer räumlich günstigeren trigonal-bipyramidalen Konfiguration oder zumindest eine räumliche Verzerrung in Richtung auf eine solche Konfiguration und eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung des o-Cyanophenyldiphenylphosphin-P-Atoms mit dem Zentralmetall nicht ausgeschlossen.



1.6.1 Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin

Die Reaktion von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin mit Chromhexacarbonyl liefert die Verbindung $\text{Cr}_3(\text{CO})_{12}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC})_4$, wobei das Phosphin als zweizähniger Brückenligand auftritt⁷³⁾. Die Darstellung von Komplexen mit diesem Phosphin als Chelatliganden mit π -koordiniertem Isonitril gelang bisher nicht. Isonitrile addieren sich unter sehr milden Bedingungen an die metallkoordinierte Azidgruppe^{44,57)}. Dabei entstehen metall-C-gebundene Tetrazolate. Auf diesem Weg sollten durch Umsetzung von Azidokomplexen mit Isocyanphosphinen neuartige Chelatkomplexe zugänglich sein.

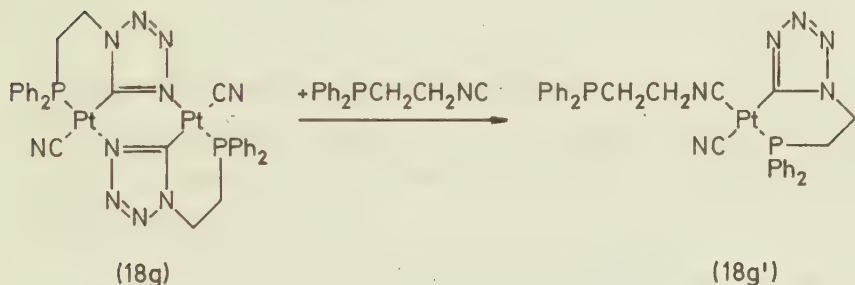
Tatsächlich führt die Umsetzung des (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphins (18) mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ schon nach kurzer Reaktionszeit zu farblosen in organischen Lösungsmitteln unlöslichem (18a)



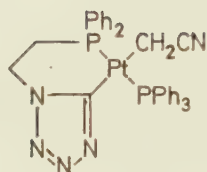
Auch bei dieser Reaktion zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition von Isonitrilen an Metallazide ganz allgemein größer ist als die mit anderen Dipolarophilen ($\text{R}-\text{CN}$, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$). Allerdings ist die Isonitrilfunktion selbst ein guter Ligand, so daß z.B. bei der Reaktion von (18) mit

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ zwar Cycloaddition beobachtet wurde, aber nur Substanzgemische erhalten wurden, die auch Isocyangruppen enthalten.

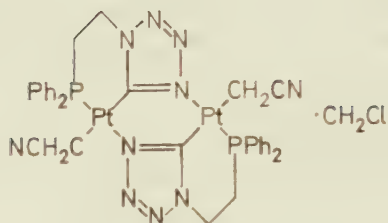
Der Monoazidokomplex des Platins $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{N}_3)$ reagiert zu einem 1:1 Gemisch des verbrückten Tetrazolatokomplexes (18g) mit (18g'); letztere Verbindung entsteht durch Reaktion von (18g) mit überschüssigem Isonitril:



Aus dem Infrarotspektrum des Produktgemisches (18g) und (18g') ist neben der Absorption des Cyanoliganden bei 2132/cm aus der Lage der Isonitrilabsorption bei 2245/cm zu erkennen, daß das Isocyanophosphin über die Isocyanfunktion koordiniert. Im freien Isocyanophosphin liegt die entsprechende Absorption bei 2157/cm. Bei der Umsetzung von (18) mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{N}_3)$ wurde keine Substitution von Triphenylphosphin durch Isonitril beobachtet. Nach der Elementaranalyse liegt ein Gemisch von 80% (18h) und 20% (18h') vor.



(18h)



(18h')

Die Vaska-analogen Azidverbindungen des Rhodiums und Iridiums reagieren zu unübersichtlichen Substanzgemischen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster der Neutralliganden.

Bei diesen Reaktionen mit den Vaska-Verbindungen ist jedoch folgende Beobachtung bemerkenswert: Bei der Reaktion von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NC})$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)$ nimmt die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Absorption bei 2072/cm des gebundenen Azidliganden im Infrarotspektrum rasch ab. Gleichzeitig entsteht bei 2010/cm eine neue Bande, die freiem ionischem Azid zugeordnet werden muß. Diese Absorption nimmt im weiteren Verlauf der Reaktion ebenfalls ab und verschwindet schließlich ganz.

Außerdem erscheint neben der Isonitrilabsorption des freien Isonitrils bei 2173/cm eine Schulter bei 2215/cm, die sich koordiniertem Isonitril zuordnen läßt. Gleichzeitig nimmt die νCO -Absorption ab.

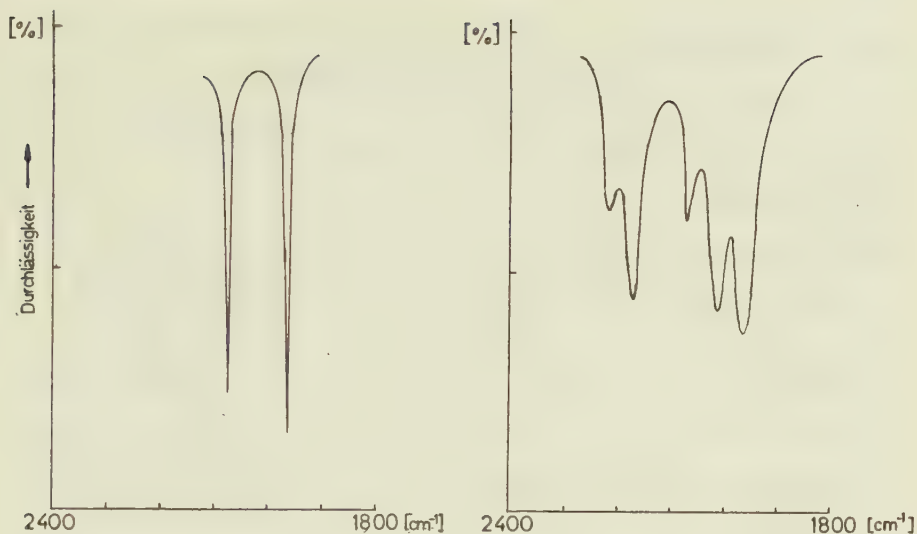


Abb. 2: Infrarotspektrum

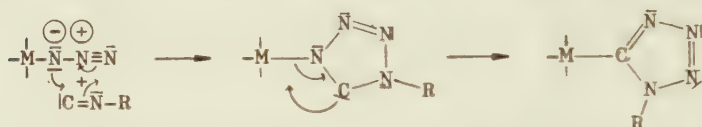
- a) von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ in CH_2Cl_2 Lösung,
($\nu_{\text{as N}_3}$ bei 2072, ν_{CO} bei 1963/cm)
- b) 2 Min. nach Zugabe von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ zu a)
(ν_{NC} des freien Isonitrils bei 2173/cm
 ν_{NC} von koordiniertem Isonitril als Schulter bei 2215,
 $\nu_{\text{as N}_3}$ bei 2010/cm)

Auch bei der Reaktion von Methylisonitril mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)$ wurde vollständige Substitution der Liganden am Iridium beobachtet⁶⁵, vgl. auch 74).

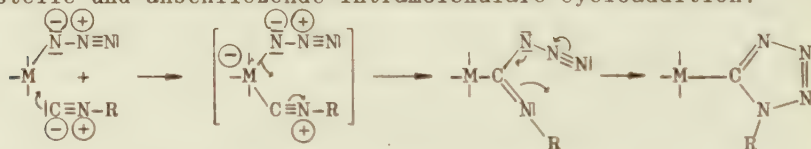
1.6.2 Diskussion des Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Isonitrilen an Azidokomplexe

Verschiedene Mechanismen sind denkbar und wurden zum Teil vorgeschlagen:

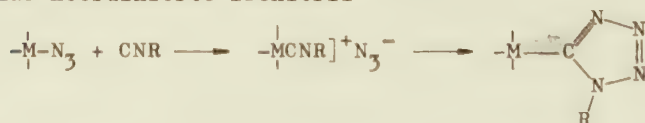
- 1) 1,3-Dipolare Cycloaddition ohne Beteiligung des Metalls und anschließende Umlagerung zum C-koordinierten Produkt:



- 2) Koordination des Isonitrils über eine freie Koordinationsstelle und anschließende intramolekulare Cycloaddition:



- 3) Koordination des Isonitrils unter Substitution des Azidliganden und anschließende Cycloaddition des Azidions an das koordinierte Isonitril 75)



Eine primäre Koordination des Isonitrils an das Metall über eine $C\equiv N-\pi$ -Bindung



kann sicherlich ausgeschlossen werden, da das Isonitril als starker σ -Donor die "end on"-Bindung bevorzugt.

Auch der Mechanismus 1) ohne Beteiligung des Metalls ist, obwohl solch eine Reaktion aus der Elektronensextettgrenzstruktur heraus nicht prinzipiell auszuschließen ist³⁵⁾, dennoch sehr unwahrscheinlich, wenn man beachtet, daß der nucleophile Angriff des 1-N-Atoms des Azidliganden am elektronenreichen C-Atom des Isonitrils erfolgen müßte.

Für den Vorschlag 3) spricht das Auftreten einer neuen Azidbande im Infrarotspektrum der Reaktionslösung, die ionischem Azid zugeordnet werden kann. Auch ist die Addition des Azidions an kationische Isonitrilkomplexe unter Bildung von metall-C-gebundenen Tetrazolen bekannt⁷⁶⁾.

1.7 Zum Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition von organischen Nitrilen an den Azidliganden

Eine abschließende Klärung des Reaktionsmechanismus der Cycloaddition von Nitrilen an Azidometallverbindungen ist bisher noch nicht erfolgt. Insbesondere stehen sich mechanistische Vorschläge ohne und mit Beteiligung des Metalls gegenüber^{77,55)}.

Deshalb erscheint es sinnvoll, den Mechanismus noch einmal zu diskutieren. Ein einheitliches Konzept der Cycloaddition des allgemeinen Dipolarophils $R-X=Y$ an den Dipol $\begin{array}{c} \text{M} \\ | \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}^+ \end{array}$ gibt es offensichtlich nicht. Isonitrile folgen einem anderen Mechanismus (s.S.38) als etwa Alkene und Alkine, die sicherlich über einen metallunabhängigen "Zweiebenen-Orientierungskomplex"^{78,79)} oder über einen durch "side on"-Koordination aktivier-

ten Komplex reagieren. Von ausschlaggebender Bedeutung ist hier wohl auch, ob es sich um einen koordinativ gesättigten oder ungesättigten Komplex handelt.

1) Mechanismus der Cycloaddition von Nitrilen an Azidometallkomplexe ohne Metallbeteiligung

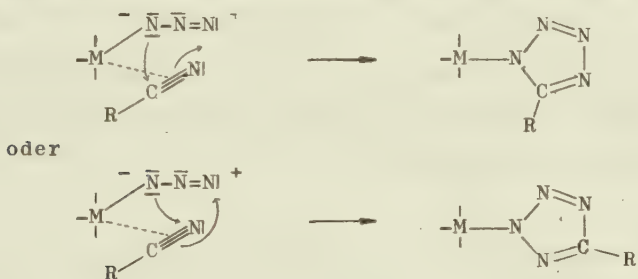
Reaktionen zwischen Nitrilen und koordinativ gesättigten Azido(chelat)kobaltkomplexen $L(\text{Chelat})_2\text{CoN}_3$ müssen über einen metallunabhängigen Mechanismus analog der für organische Azide gefundenen Reaktionsweise ablaufen. So ist es auch zu verstehen, daß mit Azidokomplexen dieses Typs nur extrem elektronenarme Nitrile reagieren⁷⁸⁾. Benzoni- tril und Acetonitril reagieren nur mit koordinativ unge- sättigten Azidokomplexen wie den quadratisch planaren d^8 - Komplexen des Palladiums, Platins, Rhodiums und Iridiums.

Reagiert der Azidokomplex nur wie ein organisches Azid R-N_3 (mit $\text{R}=\text{M}$), wobei das Metall die Cycloaddition nur durch seinen Einfluß auf die Elektronendichte am Azid beeinflußt, so sollte als Reaktionsprodukt nur ein 1.5-disubstituier- tes Tetrazol entstehen. Das nucleophile $\text{sp}^2\text{-N}_1$ -Atom des Azids (vgl.⁸⁰⁾ sollte mit dem elektrophilen C-Atom des Ni- trils und das elektrophile sp -hybridisierte N_3 -Atom des Azids mit dem nucleophilen N-Atom des Nitrils in Wechsel- wirkung treten



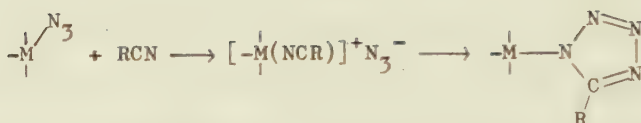
Bei der Cycloaddition von quadratisch planaren Azidometallkomplexen mit Nitrilen wurden jedoch 1.5- und 2.5-disubstituierte Tetrazole gefunden^{65,66}). N_1-N_2 -Fluktuation erfolgt wegen der hohen Umwandlungsenergie der beiden Isomeren ineinander erst bei höherer Temperatur⁸¹). Dies wurde am Beispiel des $(Ph_3P)_2Pt(CN)(N_4CCH_3)$ nachgewiesen⁷⁷).

- 2) Mechanismus der Cycloaddition von Nitrilen an Azidometallkomplexe mit π -Wechselwirkung zwischen Metall und Nitril



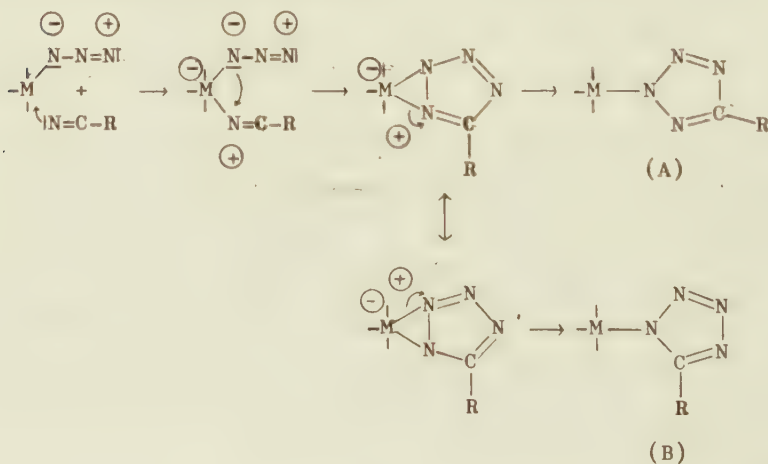
Hier gilt die gleiche Argumentation wie unter 1) beschrieben. Das 2.5-disubstituierte Tetrazol müßte aus einer Azid- N_1 -Nitril-N-Wechselwirkung bzw. Azid- N_3 -Nitril-C-Wechselwirkung, d.h. nucleophil-nucleophil- bzw. elektrophil-elektrophil-Wechselwirkung hervorgehen. Ein solcher mechanistischer Verlauf ist aber sicher auszuschließen. Zudem ist ein π -koordiniertes Nitril noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.

- 3) Mechanismus der Cycloaddition von Nitrilen an Azidometallkomplexe unter Substitution des Azidoliganden und anschließende Cycloaddition



Dieser Mechanismus sollte ausschließlich zum 1.5-disubstituierten Tetrazolat führen und kann somit ausgeschlossen werden.

- 4) Mechanismus der Cycloaddition von Nitrilen an Azidometallkomplexe über σ -Koordination des Nitrils an das Metall und nachfolgende Cycloaddition



Die Cyclisierung ist denkbar über eine konzertierte cyclische Elektronenverschiebung oder über

einen carbanionischen Übergangszustand $\begin{array}{c} \ominus \\ | \\ -M \begin{array}{c} \nearrow \bar{N} \\ \searrow N^{\oplus} \end{array} \end{array} - N^{\oplus} \equiv N \parallel \begin{array}{c} \ominus \\ | \\ C \end{array} \rightarrow R$,
 der durch elektronenziehende Reste R stabilisiert wird.

Auf dem Wege (A) erhält man das 2.5-disubstituierte Tetrazolat, auf dem Weg (B) das 1.5-disubstituierte Tetrazolat. Nach MO-Berechnungen sind die N_1 - und N_2 -Atome der Tetrazolate energetisch äquivalent⁸²⁾. Das Verhältnis, nach dem die Isomeren entstehen, wird durch sekundäre Effekte gesteuert. Solche können neben elektronischen Stabilisierungen besonders sterische Einflüsse sein, sowie steuernde Gruppen in den Resten R.

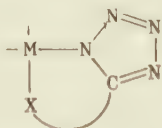
Zu diesen dirigierenden Zentren können auch die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten funktionellen Nitrile mit koordinationsfähigen Donoratomen in den Resten R zählen, die durch Wechselwirkung mit den Metallatomen eine stereoselektive Öffnung des $-M-N-N-$ - Dreirings ermöglichen sollten, so daß nur das 1.5-disubstituierte Tetrazolatprodukt entsteht.

1.8 Zur Stereochemie der Tetrazolatokomplexe

Bei der Cycloaddition von Nitrilen an Azidometallkomplexe können, wie schon erwähnt, die beiden über das N_1 - oder das N_2 -Atom an das Metall gebundenen Tetrazolatisomeren auftreten. In den Fällen, in denen der Substituent am Tetrazolat-C-Atom nicht mit dem Metall in Wechselwirkung treten kann, sind beide Isomeren möglich. So konnten für die Cycloadditionsprodukte von Acetonitril an $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ (mit $M = Pd, Pt$) bzw. $(Ph_3P)_2Ir(CO)(N_3)$ durch 1H -Kernresonanzmessungen die beiden Isomeren nachgewiesen werden^{65,66}).

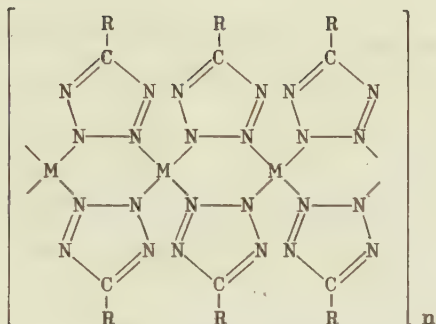
Auch ^{15}N -Kernresonanzuntersuchungen an Tetrazolaten, die aus ^{15}N -markiertem Nitril entstanden sind, könnten Aufschluß über die Bindungsisomerie geben. Solche Messungen sind jedoch noch nicht bekannt.

Die Untersuchung, welches Tetrazolat-N-Atom an das Metall gebunden ist, stößt jedoch auf Schwierigkeiten, wenn die Proben schwer- oder unlöslich sind. Gerade aber bei den Tetrazolat-komplexen, die aus funktionellen Nitrilen erhalten wurden, ist dies häufig der Fall. Hier kann nur für die monomeren Chelat-komplexe eindeutig eine Koordination über das N_1 -Atom festgelegt werden.



X = Donoratom

Für die Verbindungen (11a), (16a), (16f) und (17i) können polymere Strukturen des folgenden Typs ausgeschlossen werden:



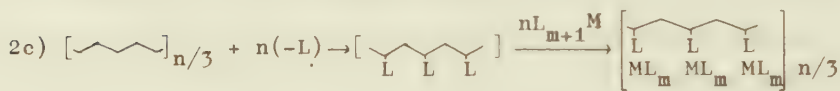
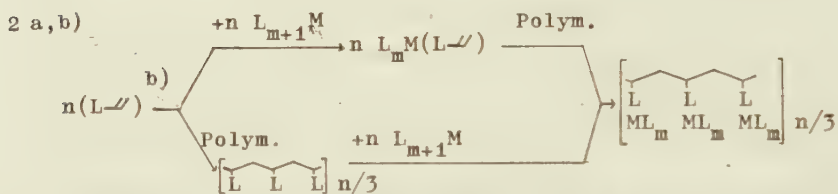
Diese Struktur wäre nicht auf funktionelle Nitrile beschränkt, sondern würde allgemein für alle Nitrile gelten. Eine solche Phosphinsubstitution ist aber bei keinem Palladium- oder Platin-tetrazolatokomplex beobachtet worden. Über einen verbrückten Tetrazolatosilberkomplex wurde berichtet³³⁾. Dieser ist aber aus einem bereits verbrückten Azidosilberkomplex entstanden. Brückenbildung durch Tetrazolate kann bei den Palladiumkomplexen erst erreicht werden, wenn statt Triphenylphosphin Triphenylarsin zur Substitution angeboten wird, oder wenn Ausgangsverbindungen mit "Phosphindefizit" wie der verbrückte Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)]_2$ verwendet werden.

2. Übergangsmetallkomplexe mit polymeren Trägern

2.1. Einleitung:

Polymere Metallkomplexe können hinsichtlich des Aufbaus ihrer polymeren Ketten und der Art ihrer Synthese unterschieden werden:

Methoden zur Darstellung von polymeren Metallkomplexen (schematisch):

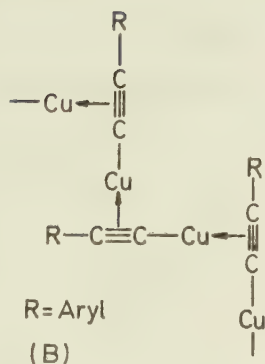
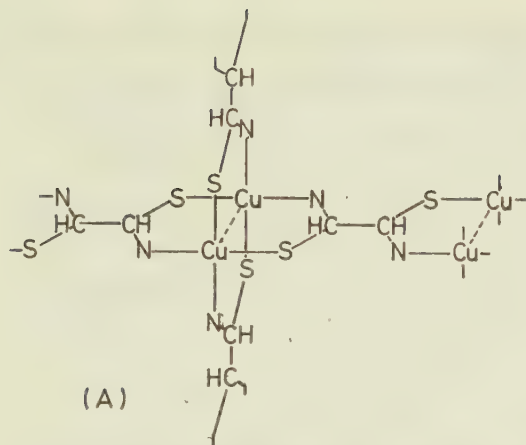


a) Bifunktioneller Ligand

b) Ligand mit polymerisierbarem Substituenten

2.2 Klassifizierung und Darstellung polymerer Metallkomplexe

- 1) In Komplexen mit bifunktionellen Liganden können über die Metall-Ligand-Metall-Bindung polymere Ketten aufgebaut werden. Zu den Verbindungen dieses Typs gehören der in dieser Arbeit dargestellte tetrazolatverbrückte Komplex (S.25), aber auch die Kupferkomplexe mit Dithiooxamid-(A)⁸³⁾ bzw. Arylathinyliganden (B)⁸⁴⁾, die Halbleitereigenschaften (A u. B) bzw. photoelektrische Eigenschaften (B) aufweisen.

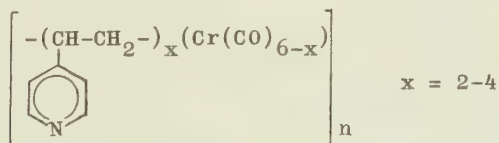


Auch Dithiophosphinat, Dithiocarbamat und Mercaptide können als Brücken auftreten.

2) An polymere Träger fixierte Metallkomplexe können auf folgenden Wegen erhalten werden:

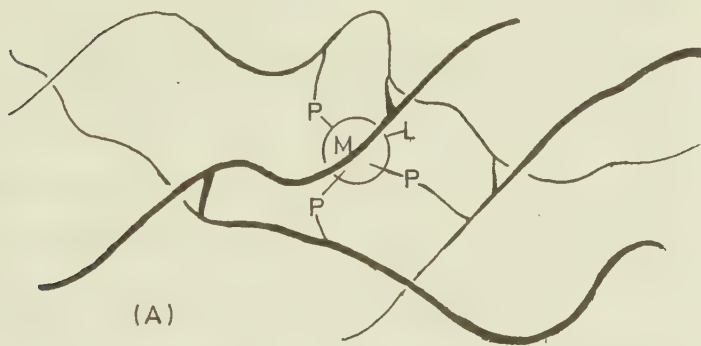
a) Durch Polymerisation von monomeren Komplexen mit Liganden, die polymerisierbare Substituenten tragen wie die Vinylgruppe. Beispiele hierfür sind die Polymerisate des Vinylferrocens⁸⁵⁾ oder die Copolymerisate des h^6 -Vinylbenzoltricarbonsylchroms und des h^5 -Vinylcyclopentadienyltricarbonsylmangans⁸⁶⁾.

Die Reaktion von 4-Vinylpyridin mit Chromhexacarbonyl führt zum polymeren Komplex⁸⁷⁾.



In ähnlicher Weise ergab die hier untersuchte Reaktion von Kaliumtetrachloroplatinat mit 1-Vinylimidazol bzw.

Abb. 3: Schematische Darstellung eines Metallkomplexes mit polymerem Phosphinligand. Im Fall (A) wirkt dieser als "dreizähniger" Ligand, im Fall (B) ist der Einfluß eines quellenden Lösungsmittels skizziert:



Durch die Auswahl des räumlichen Gerüsts und der Belegungszahl der Polymeren mit funktionellen Gruppen kann die Zahl der koordinierungsfähigen Gruppen pro Metallatom gesteuert werden.

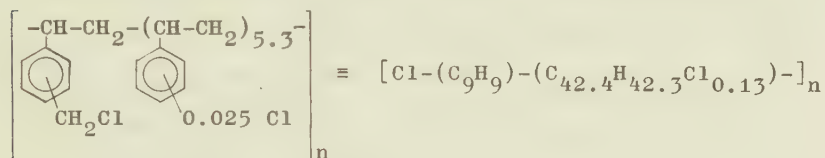
Wesentlichen Einfluß hierauf hat auch die Wahl des Lösungsmittels, welches das Polymere benetzen können muß. Wirkt das Lösungsmittel quellend auf das Polymere, kann die Koordinationszahl der Metallatome abnehmen und diese somit koordinativ ungesättigt werden. Außerdem kann dadurch der Zutritt eventueller Reaktanden zu den Metallzentren erleichtert werden. Insbesondere für katalytische Reaktionen oder für Reaktionen an Liganden, die durch primäre Metallkoordination aktiviert werden, kann dies von Bedeutung sein.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche polymere Komplexe synthetisiert, deren analoge monomere Komplexe in homogener Phase katalytisch aktiv sind. So verwundert es nicht, daß der dem katalytisch hochwirksamen Chlorotriphenylphosphinrhodium entsprechende Komplex mit polymerem Phosphin in vielen Arbeiten untersucht wurde¹⁰¹⁻¹⁰⁸).

Die verwendeten polymeren Träger, zumeist organische Polymere oder Silicate, sind oftmals vom gleichen Typ, unterscheiden sich aber in der Bruttozusammensetzung, im Vernetzungsgrad, der Porengröße und der Beladung mit funktionellen Gruppen.

Als geeigneter polymerer Träger erwies sich chlormethyliertes Polystyrol, das durch Reaktion an der Chlormethylengruppe funktionalisiert werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde ein

mit 2% Divinylbenzol vernetztes chlormethyliertes Polystyrol verwendet (Merrifield Harz der Fa. Merck). Der Chlorgehalt dieses Harzes liegt bei 5,8%, davon sind 0,8% direkt an die Phenylgruppen gebunden. Daraus ergibt sich die statistische Summenformel für das Harz:



Die Äquivalentmasse des polymeren Restes des Trägers $\text{---}(\text{C}_9\text{H}_9\text{---}\text{C}_{42.4}\text{H}_{42.3}\text{Cl}_{0.13})$ (im folgenden mit $\sim$ bezeichnet) beträgt 674, die des Merrifield Harzes 709.

Zur Aufklärung der dargestellten polymeren Verbindungen diente vor allem die Elementaranalyse. Untersuchungen anhand des Infrarotspektrums erwiesen sich oft als schwierig, weil häufig neben den Absorptionen des polymeren Trägers keine weiteren charakteristischen Banden zu beobachten sind oder schwache Absorptionsbanden des fixierten Metallkomplexes von denen des Polymeren überdeckt werden. Zusätzlich führt der statistische Aufbau des Trägers zu Bandenverbreiterungen, die eine genaue Zuordnung der Absorptionen erschweren.

Andere Routineuntersuchungen, Kernresonanz- oder Massenspektrometrie, sind aufgrund der Unlöslichkeit der Substanzen nicht möglich. In einzelnen Fällen führt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu Aussagen über die Oxidationsstufe des Metalls.

Polymeres Diphenylbenzylphosphin

Merrifield Harz reagiert mit Alkalimetalldiphenylphosphid zu polymerem Phosphin¹⁰⁵⁾. Das in guten Ausbeuten zugängliche Kaliumdiphenylphosphid¹⁰⁹⁾ erwies sich dabei in seiner Reaktion mit Merrifield Harz den entsprechenden Lithium- bzw. Natriumverbindungen überlegen¹¹⁰⁾:

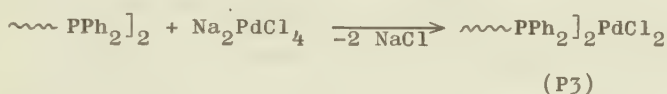


Die Substitution des Chlors der Chlormethylengruppe erfolgt quantitativ. Dies zeigt sowohl die Elementaranalyse als auch das Fehlen der $\nu_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ - Absorption bei 1262/cm im Infrarotspektrum des polymeren Phosphins. Durch längere Reaktionszeiten kann auch das an die Phenylringe gebundene Chlor weitgehend durch Phosphid ersetzt werden.

Polymere Komplexe mit d⁸-Übergangsmetallen

Mit dem anionischen Tetrachloropalladat und dem kationischen Tetramminpalladium beladene Ionenaustauscherharze wurden schon vor fast zehn Jahren beschrieben^{111,112)}; an polymeres Phosphin fixierte Eisen(II)-, Kobalt(II)- oder Nickel(II)-Komplexe wurden untersucht^{113,114)}. Komplexegebundene Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen mit polymeren Liganden wurden aus der Umsetzung von polymerem Phosphin mit Dichlorodibenzonitrilpalladium bzw. -platin erhalten^{105,115)}, während die Umsetzung mit den Salzen nur langsam und sehr unvollständig verlief.

In dieser Arbeit wurde gefunden, daß von den Tetrachlormetal-latkomplexen nur das $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ mit $\sim\text{PPh}_2$ sehr langsam und unvollständig reagiert. Die Zugabe von Äthanol als Benetzungsmittel und Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zur Reduktion des Platins, das sich als schwarze Schicht auf dem Harz abscheidet. Mit $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ und $\sim\text{PPh}_2$ verläuft die Reaktion jedoch zum polymeren Phosphindichloropalladium (P3)



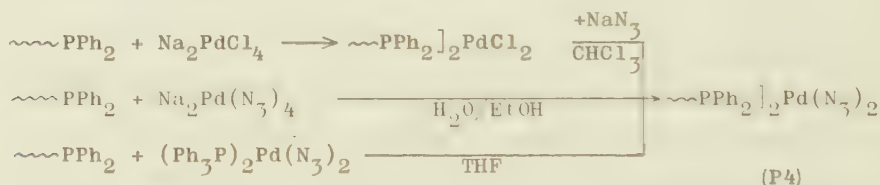
Zur gleichen Verbindung kommt man durch die Substitution des Triphenylphosphins in Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium mit polymerem Phosphin. In beiden Fällen erhält man Verbindungen, in denen nur ein Teil der Phosphingruppen an Palladium koordiniert ist. Die Umsetzung von Natriumtetrachloropalladat mit polymerem Phosphin ergibt eine Verbindung, in der im Durchschnitt 28% der zur Verfügung stehenden Phosphoratome an Metall koordiniert sind. Die Phosphinsubstitutionsreaktion führt zu einem polymeren Komplex, in dem etwa 42% der Phosphoratome an Palladium gebunden sind. Die geringere Beladung im ersten Fall ist auf die geringere Benetzung durch das als Lösungsmittel für das Natriumtetrachloropalladat verwendete Wasser/Äthanol-Gemisch verglichen mit dem im zweiten Fall verwendeten Tetrahydrofuran zurückzuführen.

Der polymere Chlorokomplex kann als Quelle für andere Pseudohalogenokomplexe dienen. Quantitativer Austausch der Chloroliganden durch Azid^{116,117)} führt zu polymeren Diazidophos-

phinpalladiumkomplexen, die in ihrer Zusammensetzung den polymeren Chlorverbindungen entsprechen.

Der gleiche Azidokomplex entsteht auch durch direkte Umsetzung von Natriumtetraazidopalladat in wässriger Lösung mit einer äthanolischen Suspension von $\sim\sim\sim\text{PPh}_2$ analog der Darstellung von monomeren Azidophosphinpalladiumkomplexen⁷⁾.

Ebenso ist der polymere Azidokomplex auch durch Austausch des Triphenylphosphins in Diazidobis(triphenylphosphin)-palladium gegen polymeres Phosphin zugänglich



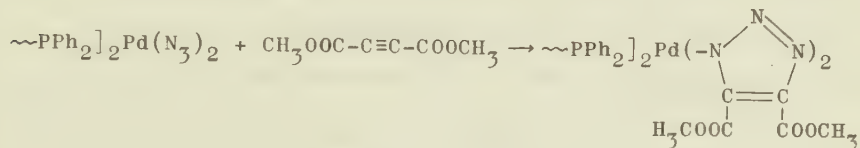
Die $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ - Absorptionsbande dieses Komplexes liegt bei 2025/cm, die $\nu_{\text{s}} \text{N}_3$ - Bande liegt bei 1267/cm (zum Vergleich: die Absorptionsbanden von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ treten bei $\nu_{\text{as}} \text{N}_3 = 2038/\text{cm}$ und $\nu_{\text{s}} \text{N}_3 = 1279/\text{cm}$ auf).

2.5.1.1 1,3-Dipolare Cycloadditionen an polymere Azidophosphinpalladiumkomplexe

Durch Umsetzung des polymeren Azidophosphinpalladiumkomplexes mit organischen Nitrilen⁴³⁾ konnte gemäß der Reaktionsgleichung



eine Reihe von auf den Polymeren fixierten Tetrazolatokomplexen dargestellt werden¹¹⁸⁾. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester wurde nach



ein polymerer Triazolatokomplex erhalten⁵⁶⁾.

Tab. 4: Dargestellte polymere Tetrazolat- bzw. Triazolatkomplexe:

RCN	Heterocyclische Verbindung
CH_3CN	$\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_3)_2$ (P5)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ (P6)
$\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CN}$	$\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{COOCH}_3)_2$ (P7)
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	$\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CN})_2$ (P8)
$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	$\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (P9)
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$	$\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_3\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_2$ (P10)

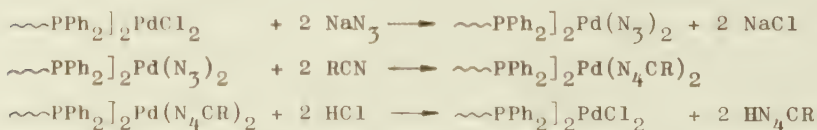
Der Reaktionsverlauf kann infrarotspektroskopisch anhand der Abnahme der $\nu_{\text{as N}_3}$ - Absorptionsbande verfolgt werden. Aufgrund der qualitativen Studien ergibt sich die gleiche Reaktivitätsabstufung der Nitrile, wie sie bereits bei den Reaktionen der monomeren Komplexe gefunden wurde:



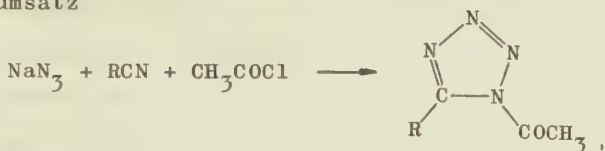
Es ist jedoch festzustellen, daß bei all diesen heterogenen Reaktionen etwas höhere Temperaturen notwendig sind, als bei den Reaktionen der monomeren Komplexe in homogener Phase.

2.5.1.2 Abspaltung von 5- bzw. 2,5-substituierten Tetrazolen aus den polymeren Tetrazolatokomplexen

Die Abspaltung der Tetrazole aus den Tetrazolatophosphin-palladiumkomplexen gelingt ohne weiteres durch Anwendung von äthanolischer HCl oder reaktiver organischer Chlorverbindungen wie organische Säurechloride, wobei 5-substituierte Tetrazole bzw. 2,5-disubstituierte Tetrazole sowie Dichlorobis-(triphenylphosphin)palladium entstehen⁵⁵⁾. Disubstituierte Tetrazole sind durch organische Reaktionen nur schwer darstellbar⁵²⁾. Deshalb bietet sich der Weg über den Tetrazolatmetallkomplex als Synthese an. Als besonders leistungsfähiges System zur Synthese von mono- und disubstituierten Tetrazolen erweist sich der an einen polymeren Träger gebundene Azidopalladiumkomplex. Wird der aus ihm erhältliche Tetrazolatokomplex mit äthanolischer HCl behandelt, so bildet sich in rascher Reaktion das freie Tetrazol $\text{HN}_4\text{C-R}$ und der polymere Dichlorokomplex. Dieser kann durch Behandlung mit Natriumazid zum entsprechenden Azidokomplex umgesetzt werden, welcher dann für einen neuen Reaktionszyklus zur Verfügung steht. Das bedeutet, daß sich die Umsetzung zu einer Nettoreaktion reduziert, in die nur noch Natriumazid, Nitril und HCl eingebracht werden



Verwendet man statt HCl Acetylchlorid, so erhält man folgenden Nettoumsatz



entsprechend dem beschriebenen Reaktionsablauf.

In präparativer Hinsicht liegt der Vorteil in der Unlöslichkeit der polymeren Verbindungen und damit ihrer leichten und vollständigen Abtrennbarkeit aus der flüssigen Phase. Die besonders milden Bedingungen (Raumtemperatur) gestatten die Darstellung thermolabiler Tetrazole. Als Beispiele wurden die folgenden Tetrazole nach der beschriebenen Methode dargestellt.

Aus dem Tetrazolatkomplex (P6) wurden 5-Phenyltetrazol bzw. 2-Acetyl-5-phenyltetrazol abgespalten. Bei der Darstellung des 5-Phenyltetrazol wurde der Zyklus viermal wiederholt. Aus dem Tetrazolatkomplex (P8) wurde 5-(2-Cyanophenyl)tetrazol erhalten.

2.5.1.3 Reaktion von polymerem Azidophosphinpalladium mit Kohlenmonoxid

Die Reaktion von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit Kohlenmonoxid ergibt unter Stickstoffabspaltung den Isocyanatkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ ^{24,29; vgl. auch 119,120}. Auch der polymere Azidophosphinpalladiumkomplex liefert den Isocyanatkomplex (P11)

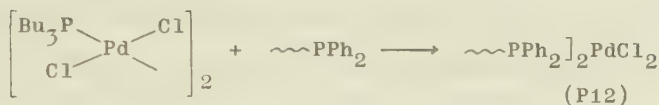


Bemerkenswert ist dabei, daß diese heterogene Reaktion des gasförmigen CO mit dem festen polymeren Komplex ohne Lösungsmittel und unter den gleichen milden Reaktionsbedingungen (30°C , 1 at) abläuft wie in homogener Phase. Die Reaktion läßt sich anhand der Abnahme der Intensität der $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ - und durch das Auftreten der $\nu_{\text{as}} \text{NCO}$ - Absorptionsbande bei $2205/\text{cm}$ verfolgen; sie ist nach 1 Tag vollständig.

Das Reaktionsverhalten der polymeren Verbindung läßt sich mit dem einer konzertierten Lösung vergleichen. Der Grund hierfür ist, daß der Feststoff kein kristallines Gefüge aufweist; die statistische Verteilung der reaktiven Zentren im Polymeren entspricht der Verteilung in einer Lösung. Der Phosphinaustausch in Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium durch polymeres Phosphin führt unter den angewandten Reaktionsbedingungen (s.S. 53) zu geringer Beladung. Durch besondere Behandlung des Phosphins können jedoch auch nahezu quantitative Umsetzungen erreicht werden, wenn das gemahlene Phosphin mehrere Tage mit Tetrahydrofuran als Quellungsmittel erhitzt wird. Die Struktur des Polymeren wird dadurch so weitgehend zerstört, daß der bei der Umsetzung mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ entstehende polymere Komplex schleimig wird und sich nur schwierig filtrieren läßt.

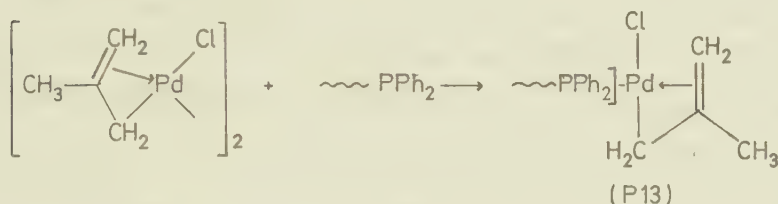
Höhere Beladung des polymeren Phosphins mit Metallkomplexen sollte auch aus Palladiumkomplexen mit Chlorbrücken zu erreichen sein. Tatsächlich reagiert die verbrückte Chlorotri(n-butyl)-phosphinpalladiumverbindung $(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{ClPd}(\mu\text{-Cl})_2\text{PdCl}(n\text{-Bu}_3\text{P})$ zu einem polymeren Chlorophosphinkomplex, in dem 75% der Phosphor-

atome des Polymeren an Palladium gebunden sind.

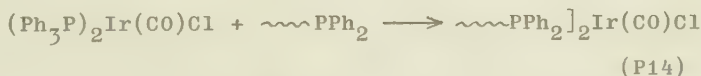


Praktisch vollständig reagiert das polymere Phosphin mit dem verbrückten Chloromethallylpalladiumkomplex

$(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)$ zu (P13)



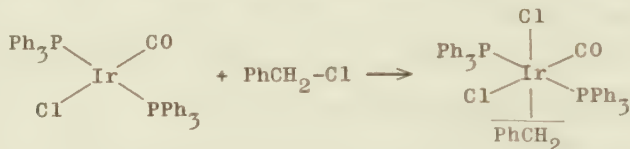
Durch polymeres Phosphin heterogenisiertes Chlorocarbonyl-bis(triphenylphosphin)iridium wurde bereits beschrieben¹⁰³⁾. Austausch der Triphenylphosphinliganden gegen das in dieser Arbeit verwendete Phosphin führt zu einem durchschnittlichen Umsatz von etwa 50%.



2.6 Oxidative Additionsreaktionen von chlormethyliertem Polystyrol

Durch oxidative Addition^{121,122)} von Merrifield Harz an koordinativ ungesättigte Metallkomplexe erhält man polymere Komplexe mit einer σ -Bindung zwischen dem Metallatom und dem Benzyl-C-Atom des polymeren Trägers. Solche σ -C-gebundenen Komplexe wurden auch auf anderen Wegen erhalten^{118,123)}.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ reagiert mit Benzylchlorid in einer oxidativen Additionsreaktion zu einem sechsfach koordinierten Komplex (P15) mit Iridium der Oxidationsstufe III nach

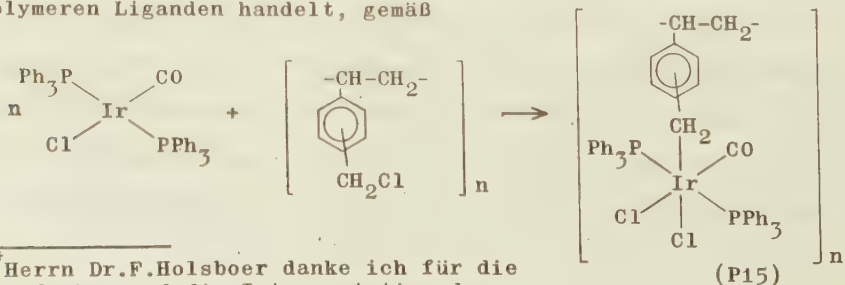


Die Messung der Bindungsenergien der Ir-4f-Elektronen (Tab.5) durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigt, daß bei obenstehender Reaktion die Elektronendichte am Iridium erheblich verringert wird.

Tab.5: Ir-4f-Bindungsenergien (eV; relativ zu C 1s=285,0 eV) *

	Ir 4f _{5/2}	Ir 4f _{7/2}
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	64,6	61,6
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}_2$	65,9	63,0
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{Polystyrylmethyl})\text{Cl}_2$	65,7	62,7

Aus der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Merrifield Harz erhält man eine Verbindung (P15), in der das Zentralatom ebenfalls positiver ist als im Ausgangskomplex. Dies erlaubt den Schluß, daß es sich auch hier um eine oxidative Addition des polymeren Liganden handelt, gemäß



* Herrn Dr.F.Holsboer danke ich für die Aufnahme und die Interpretation der Röntgenphotoelektronenspektren.

Die Reaktion (P18') wird von einer Zersetzung des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Komplexes zu phosphinärmeren Clusterverbindungen begleitet z.B.:



die das in der Reaktion benötigte Triphenylphosphin liefert. Zu erkennen ist diese Nebenreaktion an der Rotfärbung der Reaktionslösung.

Durch intensives Digerieren in Benzol wird aus dem in dieser Reaktion erhaltenen $\sim\text{PPh}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ Triphenylphosphin und Bis(triphenylphosphin)platin ausgewaschen, wodurch eine polymere Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $\sim\text{PPh}_2\text{Pt}$ (P19) erhalten wird, die noch wenig PPh_3 enthält.

Ein Vergleich der röntgenphotoelektronenspektroskopisch gemessenen Bindungsenergien der Pd-3d-Elektronen von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) mit der analogen Verbindung mit polymerem Phosphin (P17) zeigt, daß die Elektronendichte an den Palladiumatomen beider Komplexe ähnlich groß ist (Tab.6). Dies beweist die Oxidationsstufe 0 des Palladiums auch im polymeren Komplex.

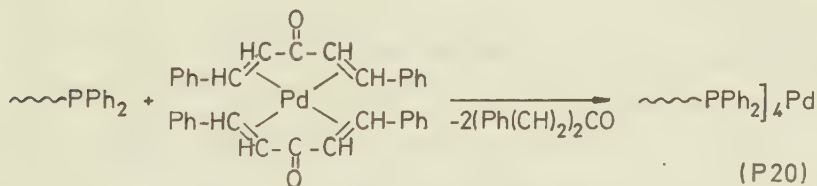
Tab.6: Palladium-3d-Bindungsenergien
(eV; rel.zu C 1s=285.0 eV)

	Pd 3d _{3/2}	Pd 3d _{5/2}
$(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$	342,2	337,0
$\sim\text{PPh}_2\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pd}$	342,5	337,4

Der elektronische Einfluß des polymeren und des monomeren Phosphinliganden auf das Zentralatom ist also im wesentlichen gleich.

Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) reagiert mit Triphenylphosphin zu Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)¹²⁸⁾.

Bei der Umsetzung von polymerem Phosphin mit Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) wird eine Verbindung (P20) erhalten, die kein Dibenzylidenaceton enthält und ein Verhältnis von polymer gebundenen Phosphingruppen zu Palladium von 4:1 aufweist.



Nachdem aber $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ sehr leicht Phosphin abspaltet, ist es durchaus möglich, daß nicht alle Palladiumatome vierfach koordiniert sind, sondern auch Dreifach- und Zweifachkoordination vorliegt, und einige der Phosphoratome unkoordiniert bleiben.

2.8 Nitrosylkomplexe mit polymerem Phosphin

Nitrosyltricarbonylcobalt reagiert mit polymerem Phosphin unter Carbonylsubstitution nach¹⁰³⁾



Durch Erhitzen läßt sich ein weiterer CO-Ligand durch polymer gebundene Phosphoratome ersetzen.

Von vielen Halonitrosylkomplexen ist bekannt, daß sie leicht (i.a. schon bei Raumtemperatur) Neutralliganden wie N-haltige Heterocyclen, Phosphine, Arsine usw. addieren¹²⁹⁾. Es lag daher nahe, solche Halonitrosylkomplexe mit polymerem Phosphin umzusetzen.

Dimeres Bromodinitrosyleisen¹³⁰⁾, tetrameres Jodonitrosylnickel¹³¹⁾ und polymeres Dichlorodinitrosylmolybdän¹³²⁾, Dibromodinitrosylmolybdän¹³³⁾ und Chlorodinitrosylkobalt¹³⁴⁾ reagieren mit Triphenylphosphin zu einkernigen 1:1 oder 1:2 Addukten¹³⁵⁻¹³⁸⁾.

Entsprechend wurden mit polymerem Phosphin Additionsverbindungen erhalten. Allerdings ist der Besetzungsgrad der polymeren Phosphoratome mit Metallkomplexen zum Teil so gering, daß die N-Analysenwerte nicht mehr zuverlässig ermittelt werden konnten, doch das Vorliegen der Nitrosylkomplexe wird durch die νNO -Absorptionen im Infrarotspektrum belegt.



Tab. 7: Frequenzen der NO-Streckschwingungen im Infrarotspektrum (cm^{-1})

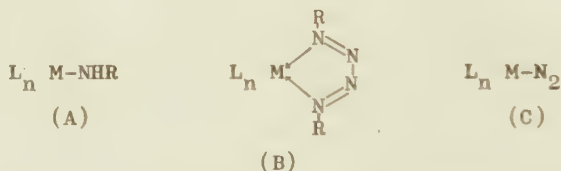
Halonitrosyl	Ph_3P -Addukt	Addukt mit polymerem Phosphin	
$[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}]_n$	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$	$\sim\sim\text{PPh}_2]_2\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}$	1787, 1666 a)
$[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Br}]_n$	-	$\sim\sim\text{PPh}_2]_2\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Br}_2$	1790, 1672
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}$	$\sim\sim\text{PPh}_2]_2\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}$	1788, 1716
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_n$	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}$	$\sim\sim\text{PPh}_2]_2\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}$	1818, 1760
$[\text{Ni}(\text{NO})\text{J}]_4$	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{J}$	$\sim\sim\text{PPh}_2]_2\text{Ni}(\text{NO})\text{J}$	1775

a) fest in KBr

3 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin und 6-Nitropyridotetrazol mit Übergangsmetallkomplexen

3.1 Einführung

Die Reaktionen organischer Azide mit Metallkomplexen waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹⁴⁴⁻¹⁵⁰). Diese Reaktionen sind zum Teil sehr komplex und verlaufen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel z.B. zu Amido- (A), Tetraazadien- (B), und Stickstoffkomplexen (C).

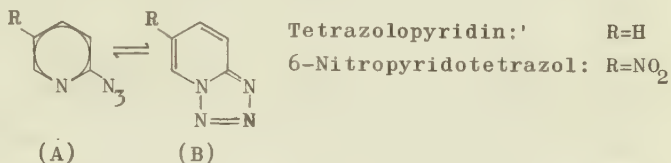


Echte Nitrenkomplexe wurden bisher nicht isoliert, jedoch wurden sie in vielen Reaktionen als Zwischenstufen postuliert^{151,152}), und es sind eine Reihe von Verbindungen bekannt, in denen der RN-Rest als Brücke zwischen zwei, drei oder vier Metallatomen auftritt (vgl.¹⁵³). In diesem Zusammenhang interessierte das Verhalten von Azidopyridinen, die im Sinne einer 1.5-dipolaren Cyclisierungsreaktion im Gleichgewicht mit ihren ringgeschlossenen Tetrazolformen stehen¹⁵⁴⁻¹⁵⁶), gegenüber Metallkomplexen, insbesondere solchen in niederen Oxidationsstufen.

Es stellte sich die Frage, ob die Azidform durch Koordination des Pyridinstickstoffs an das Metall stabilisiert werden kann, bzw. ob Nitrenkomplexe gebildet werden¹⁵⁷).

Tetrazolo(1.5-a)pyridin (TP)¹⁵⁸) liegt wie 6-Nitropyridotetrazol (NPT)¹⁵⁹) im festen Zustand in der Tetrazolform vor.

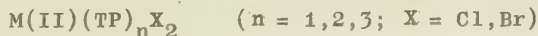
Auch in Lösungen des TP läßt sich bei Raumtemperatur kein Azid nachweisen. Erst bei höherer Temperatur (190°C) reagiert TP in der Imidazidform¹⁶⁰).



Durch den mesomeren Effekt der Nitrogruppe wird in 6-Nitropyridotetrazol (NPT) die Azidform stabilisiert. Im Infrarotspektrum der Chloroformlösung von NPT kann ein Gleichgewicht zwischen der Azidform (A) und der Tetrazolform (B) beobachtet werden ($\nu_{\text{as N}_3}$: 2142/cm; $\nu_{\text{s N}_3}$: 1300/cm in CHCl₃).

3.2 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Übergangsmetall(II)halogeniden

Die Umsetzung von TP mit den wasserfreien Metall(II)halogeniden von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Kupfer und Zink liefern stets Addukte der Zusammensetzung



Eine Öffnung des Tetrazolrings bzw. Reaktion aus der Imidazidform wurde in keinem Fall beobachtet. Das Vorliegen der Tetrazolform ergibt sich aus den Tetrazolringschwingungsbanden, die in den Infrarotspektren der Verbindungen beobachtet werden. Sie wurden in Anlehnung an die Arbeiten

Tab. 8: Addukte von Metall(II)-halogeniden mit TP

M	Chloride		Bromide	
Mn	Mn(TP) ₂ Cl ₂	(1)	Mn(TP) _{2.5} Br ₂	(2)
Fe	Fe(TP) ₃ Cl ₂	(3)		
Co	Co(TP) Cl ₂	(4)		
Ni	Ni(TP) Cl ₂	(5)	Ni(TP) Br ₂	(6)
Pd	Pd(TP) ₂ Cl ₂	(7)		
Cu	Cu(TP) Cl ₂	(8)		
Zn	Zn(TP) ₂ Cl ₂	(9)	Zn(TP) ₂ Br ₂	(10)

von Brubaker, Holm, Jonassen et al. zugeordnet¹⁶¹⁻¹⁶⁴). Über analoge Übergangsmetallkomplexe mit 1-substituierten Tetrazolen wurde von Brubaker jr.¹⁶⁵), mit 1.5-Pentamethylentetrazol von Popov et al.^{166,167}) berichtet. Für die Nickelverbindung Ni(TP)Cl₂ (5) kann auf eine polymere oktaedrische Struktur mit Chlor- und/oder Tetrazolbrücken aufgrund magnetischer Messungen geschlossen werden, die ein magnetisches Moment von 3.25 B.M. ergaben (vgl.¹⁶⁶). (Zum Vergleich: Für Pentamethylentetrazolnickelchlorid wurde ein magnetisches Moment von 3.28 B.M. gefunden). Für tetraedrische Komplexe ist ein höherer Wert von $\mu = 3.6 - 4.0$ B.M.¹⁶⁸), zu erwarten. Pd(TP)₂Cl₂ (7) ist sicher quadratisch planar, für die übrigen Verbindungen des Typs M(II)L₂Cl₂ ist tetradrische Struktur anzunehmen.

Ein Halogeno(pentamethylentetrazol)eisenkomplex mit formaler Koordinationszahl 5 wurde bisher nicht beschrieben. Jedoch sind Komplexe des Eisen(II) der Koordinationszahl 5

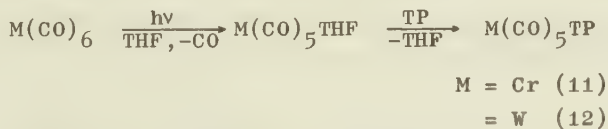
mit anderen Liganden bekannt. Möglich ist aber auch eine dimere oktaedrische Struktur mit Halogenbrücken.

3.3 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Metallcarbonylverbindungen

3.3.1 Reaktion mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram

Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$) mit σ -gebundenen fünfgliedrigen N-Heterocyclen entstehen durch Bestrahlen einer Lösung des betreffenden Hexacarbonyls in Gegenwart des Liganden oder durch Austausch von Tetrahydrofuran in $M(CO)_5THF$ mit den Heterocyclen¹⁶⁹⁾.

Durch Reaktion von TP mit $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, W$) wurden die Pentacarbonylkomplexe erhalten; der Molybdänkomplex ist so instabil, daß er nicht isoliert werden konnte.



Das formulierte Produkt wird durch die Molmassebestimmung des Wolframkomplexes bestätigt.

Das Infrarotspektrum erlaubt keinen Rückschluß darauf, welches Tetrazol-N-Atom metallkoordiniert ist. Auch ^{14}N -Kernresonanz-Untersuchungen, die in Benzazolpentacarbonyl-Komplexen eine Zuordnung oder Koordinationsstelle erlaubten¹⁷⁰⁾, konnten bei Tetrazolkomplexen keinen Aufschluß geben, da nur

sehr breite Signale erhalten wurden.

Tab.9 νCO -Absorptionen im Infrarotspektrum der TP-Pentacarbonylkomplexe (cm^{-1})

	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$
	m-st	sst	st a)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{TP}$	2072	1924	1868 (fest in KBr)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{TP}$	2073	1915	1866 (fest in KBr)
	2085	1931	1896 (in Aceton)

a) m = mittlere, st = starke, sst = sehr starke Intensität

Die Wellenzahlen der νCO -Schwingung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{TP}$ entsprechen, wie erwartet, denen von $\text{W}(\text{CO})_5$ Tetrazol⁶⁵⁾.

3.3.2 Umsetzung mit Octacarbonyldicobalt

Octacarbonyldicobalt reagiert mit TP nach der bekannten Basenreaktion^{171,172)}. Unter heftiger Gasentwicklung bildet sich ein äußerst luftempfindliches Tetrazol-cobalt(II)-bis(tetracarbonylcobaltat(-I))



Das Carbonylcobaltat kann an der charakteristischen νCO -Absorption bei 1889/ cm und durch den beim Ansäuern mit Mineralsäuren entstehenden, an seinem Geruch zu erkennenden Cobaltcarbonylwasserstoff $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ identifiziert werden.

3.4 Umsetzungen von 6-Nitropyridotetrazol mit Metallkomplexen

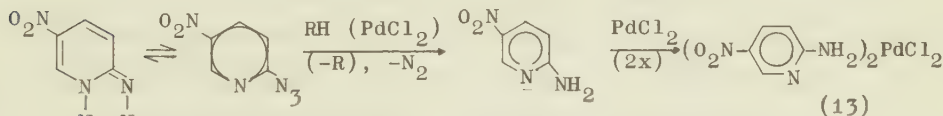
3.4.1 Umsetzungen mit Cobalt(II)- und Nickel(II)chlorid

NPT koordiniert nicht an Kobalt- und Nickeldichlorid, weil der elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe die Donorfähigkeit des Pyridinstickstoffs stark herabsetzt; ebenso wenig tritt die Azidgruppe mit den Metallen in Wechselwirkung.

3.4.2 Reaktionen der Azidform des 6-Nitropyridotetrazols

Während TP nicht in der Azidform, sondern ausschließlich als Tetrazol reagiert, werden drei Reaktionen der Imidazidform des NPT beobachtet¹⁷³⁾:

- 1) Bei der Umsetzung von NPT mit Palladiumdichlorid in Äthanol bildet sich aus NPT durch Stickstoffabspaltung und Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel 2-Amino-5-nitropyridin, das sich an Palladiumdichlorid addiert

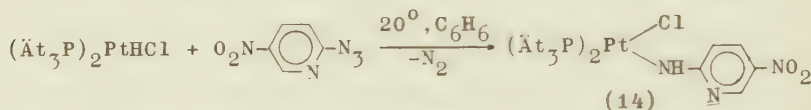


Im Infrarotspektrum des entstehenden Palladiumkomplexes treten zwei Banden bei 3310 und 3410/cm auf, die der symmetrischen und der antisymmetrischen N-H-Valenzschwingung der primären Aminogruppe zugeordnet werden, die νPdCl_2 -Absorption findet man bei 349/cm.

Ähnliche Abbaureaktionen organischer Azide zu Aminen wurden bei der durch Kupfer oder Kupferverbindungen kataly-

sierten Zersetzung von Tetrazolopyridin und -pyrimidinen beobachtet¹⁷⁴⁾.

- 2) Die Reaktion von NPT mit Hydridochlorobis(triäthylphosphin)platin(II) führt unter Stickstoffeliminierung zu dem Amidokomplex (14),

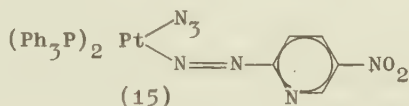


(νNH bei 3139/cm; fest in KBr)

TP reagiert mit $(\text{Ät}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$ nicht. Schon in früheren Untersuchungen über die Reaktion organischer Azide mit Hydridokomplexen zeigte es sich, daß organische Azide RN_3 mit elektronenziehenden Resten R besonders leicht zu Amidokomplexen reagieren¹⁴⁴⁾.

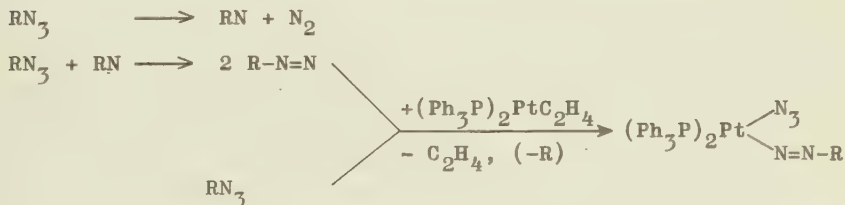
- 3) Aus Umsetzungen von Triphenylphosphinplatin(0)komplexen wie dem Äthylkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ wurden über Nitrenzwischenstufen farblose Tetraazadienkomplexe erhalten¹⁷⁵⁻¹⁷⁷⁾. Die Reaktion ist jedoch vielschichtig und vom Lösungsmittel abhängig. In Gegenwart von Wasser bilden sich auch Amidoplatin(II)-Verbindungen¹⁴⁴⁾. Die Reaktion von NPT mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ in Benzol liefert eine tiefviolette Substanz (15). In ihrem Infrarotspektrum findet man eine Absorption bei 2062/cm, die einem koordinierten Azidoliganden zugeordnet werden kann und eine weitere Bande bei 1600/cm; letztere ist charakteristisch für Diazoplatinverbindungen ($\nu\text{N=N}$ -Absorption).

Die tiefe Farbe¹⁷⁸⁾ und die analytischen Daten stehen im Einklang mit einer Formulierung des Reaktionsproduktes als Azidoaryldiazoplatinverbindung.



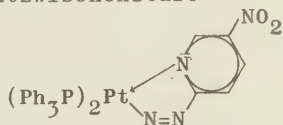
Verbindungen dieser Art wurden auch durch oxidative Addition von Diazoniumsalzen an Platin(0)komplexe erhalten¹⁷⁹⁾.

Die Bildung des Diazoarylliganden und der koordinierten Azidogruppe läßt sich formal nach folgendem Schema erklären:



(R = Nitropyridyl)

Die in früheren Arbeiten¹⁸⁰⁾ beobachtete Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ mit Sulfonylazid in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol zu einem Tetraazadienkomplex erfolgt hier also nicht. Möglicherweise kann dies durch eine Chelatzwischenstufe



durch die die Diazopyridinspezies stabilisiert wird, erklärt werden.

Umkristallisieren des Komplexes aus Methylenchlorid führt zu einer farblosen Verbindung, deren Infrarotspektrum keine $\nu\text{N}=\text{N}$ -Schwingungsbande mehr aufweist. Dies ist möglicherweise auf die Bildung einer Platin-Aryl-Verbindung unter Stickstoffeliminierung zurückzuführen. Auf ähnliche Art lagert sich z.B. der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+(\text{BF}_4)^-$ in Chloroform unter Stickstoffverlust in den Phenylkomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+(\text{BF}_4)^-$ um¹⁸¹).

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen:

1. Arbeitsmethodik

Die im folgenden beschriebenen Synthesen der Metallkomplexe und polymeren Liganden wurden, soweit erforderlich, unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und stickstoffgesättigt. Als Lichtquelle bei den photochemischen Reaktionen diente ein Quecksilberhochdruckbrenner, Typ TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau).

2. Physikalische Messungen

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer Modell 325 aufgenommen; Übersichtsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 angefertigt. Protonenkernresonanzspektroskopische Messungen erfolgten an einem Varian EM 360 NMR-Spektrometer. Zur Messung der Röntgenphotoelektronenspektren wurde ein ES 100 Spektrometer verwendet. Die Molmassebestimmung erfolgte mit einem Mechrolab-Dampfdruckosmometer. Die magnetischen Momente wurden mit Hilfe einer magnetischen Waage gemessen.

Die C-, H- und N-Elementaranalysen erfolgten im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, Metall- und sonstige Analysen im Labor von Dr. E. Pascher, Bonn.

Die Molmassen werden im folgenden, soweit nicht anders an-

gegeben, ohne weiteren Zusatz hinter den Summenformeln der jeweiligen Verbindung in Klammern angegeben. Die Analysendaten werden in Prozent angegeben, das %-Zeichen wird dabei weggelassen.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1. Reaktionen von Azidometallkomplexen mit funktionellen Nitrilen

1.1. Darstellung der Azidometallkomplexe

1.1.1. Die Azidokomplexe des Rhodiums, Iridiums, Palladiums und Platins

Die Azidokomplexe des Rhodiums und Iridiums $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ und des Palladiums und Platins $\text{L}_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ bzw. Ph_3As) wurden nach den bekannten Methoden aus den analogen Chlorokomplexen durch Metathese bzw. aus den Tetrazidometallat(II)-verbindungen ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) durch Reaktion mit den Neutralliganden dargestellt^{7,81,117,182}). Der verbrückte Palladiumkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{N}_3)\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$ wurde aus dem Diazidokomplex durch Oxidation je eines Azidliganden mit H_2O_2 ¹⁷⁾, die Monoazidokomplexe des Platins $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}(\text{N}_3)$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{CH}_2\text{CN}$) durch oxidative Addition von ClCN bzw. ClCH_2CN an $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und anschließenden Austausch des Chloro- gegen den Azidoliganden erhalten^{11,183}).

1.1.2. Umsetzung von Chlorocyclopentadienyltricarbonylwolfram und Chlorocyclopentadienyldicarbonyl(triphenylphosphin)wolfram mit Natriumazid

a) Umsetzung von $\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit NaN_3

330 mg (0.9 mmol) $\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$ wurden zusammen mit 1 g (15 mmol) NaN_3 in THF gerührt. Nach 3 Tagen wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von n-Pentan gefällt, filtriert und im Hochvakuum getrocknet: Di- μ -isocyanatodicyclopentadienyltetra-carbonyldiwolfram (ν_{NCO} : 2252/cm)

b) Azidocyclopentadienyldicarbonyltriphenylphosphin-
wolfram

320 mg (0.53 mmol) $\text{cpW(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ wurden zusammen mit 650 mg (10 mmol) NaN_3 in 10 ml feuchtem THF unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 4 Tagen wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat auf 3 ml konzentriert und durch Eintropfen von Pentan ein orangefarbener Niederschlag gefällt, der aus THF/Pentan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet wurde. Das NMR-Spektrum zeigt 1/2 Molekül THF pro Komplexmolekül.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{PW} \cdot 1/2 \text{ THF}$ (609.28)

(ν_{N_3} : 2068 in THF; 2063, fest in KBr

ν_{CO} : 1946 in THF; 1935, fest in KBr

1860 in THF; 1862, fest in KBr $[\text{cm}^{-1}]$)

Zum Vergleich: $\text{cpW(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$:

ν_{CO} : 1934 in THF

1850 in THF $[\text{cm}^{-1}]$)

Analyse: C H N

ber. 49.28 3.75 6.51

gef. 50.25 4.10 5.99

Die N-Analyse läßt darauf schließen, daß etwas nicht umgesetzter Chlorokomplex mitgefällt wurde, der sich auch durch Umkristallisieren nicht entfernen ließ.

1.2. Umsetzung von Azidometallkomplexen mit funktionellen Nitrilen

1.2.1. Umsetzungen mit Aminonitrilen^{a)}

1.2.1.1. Reaktion von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit Glycinonitrilhydrochlorid

Zu dem Gemisch von 1 g (10,8 mmol) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CNHCl}$ in 20 ml CH_2Cl_2 und 1.09 g (10.8 mmol) Triäthylamin wurden 500 mg (0.7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ gegeben. Das Glycinonitril löste sich dabei nicht vollständig. Im Verlauf von 5 Tagen wurde IR-spektroskopisch das Verschwinden des Azidliganden beobachtet. Der erhaltene dunkle, schmutzig-graubraune Niederschlag war in organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte nicht weiter gereinigt werden.

1.2.1.2. Bis[5-[2-(dimethylamino)äthyl]tetrazolato]bis(triphenylphosphin)palladium(II)

500 mg (0.7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurde in 2 ml frisch destilliertem $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ gerührt. Im Verlauf von 6 Tagen fällt ein elfenbeinfarbener Niederschlag aus, der abfiltriert, mit CH_2Cl_2 und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 460 mg (72%)

$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ (911.33)

Analyse:	C	H	N
ber.	60.62	5.53	15.37
gef.	59.76	5.82	15.35

^{a)} Die eingesetzten Aminonitrile wurden freundlicherweise von den Firmen BASF AG., Ludwigshafen und BAYER AG., Leverkusen zur Verfügung gestellt.

1.2.1.3. Reaktion von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit N-Äthyl-N-(2-cyanoäthyl)anilin, N-(2-Acetoxyäthyl)-N-(2-cyanoäthyl)anilin, 3-(Dimethylamino)-acrylsäurenitril und 2-Aminobenzonitril

Die Reaktanden (400 mg; 0.56 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und ca. zehnfacher Überschuß an Nitril) wurden mehrere Tage in CH_2Cl_2 gerührt, dann nach Ersatz des CH_2Cl_2 durch THF mehrere Tage zum Sieden erhitzt, ohne daß eine Reaktion beobachtet werden konnte. Auch beim Erhitzen auf 120°C im Autoklaven erreichte man keine Reaktion; bei 150°C wurde metallisches Palladium abgeschieden und organische Nebenprodukte erhalten.

1.2.1.4. Umsetzung von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium mit 2-Amino-4-chlorobenzonitril

Bei der Reaktion von 500 mg (0.7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit 1 g (6.55 mmol) 2- NH_2 -4- Cl - $\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}$ wurde beim Erhitzen auf 110°C im Autoklaven IR-spektroskopisch eine Reaktion der Azidoliganden beobachtet. Ein definiertes Tetrazolatoprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden.

1.2.1.5. Bis[5-(2-amino-5-chlorophenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphin)palladium(II)

500 mg (0.7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und 1.5 g (9.8 mmol) 2-Amino-5-chlorobenzonitril wurden in 20 ml THF 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wurde filtriert und mit THF und Äther gewaschen. Zur Entfernung von eingeschlossenem Azidokomplex wurde 2 Tage in 10 ml Toluol zum Sieden erhitzt,

der Feststoff filtriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (0.41 mmol; 59%)

$C_{50}N_{40}N_{10}Cl_2P_2Pd$ (1020.20)

Analyse:	C	H	N
ber.	58.87	3.95	13.73
gef.	59.16	4.03	13.46

1.2.1.6. Bis[5-(2-amino-5-nitrophenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphin)palladium(II)

Zur Lösung von 500 mg (0.7 mmol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ in 45 ml THF wurden 1.5 g (9.2 mmol) 2-Amino-5-nitrobenzonitril gegeben und 8 Tage unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 230 mg (0.22 mmol; 32%)

$C_{50}H_{40}N_{12}O_4P_2Pd \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ (1041.30)

Analyse:	C	H	N
ber.	55.97	3.81	15.51
gef.	56.17	4.04	15.04

1.2.1.7. Umsetzung von 2-Amino-3-chloro-5-nitrobenzonitril mit Diazidobis(triphenylphosphin)palladium

500 mg (0.7 mmol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ wurden in 30 ml THF gelöst und 1.5 g (7.59 mmol) 2-NH₂-3-Cl-5-NO₂-C₆H₂CN zugegeben, das in THF (wie auch in CH₂Cl₂) schwer löslich ist. IR-spektroskopisch wurde die Reaktion der Azidogruppe beobachtet, aus den unlöslichen Rückständen der Reaktion konnte der Ditetrazolatokomplex nicht abgetrennt werden.

1.2.1.8. 5-(2-Amino-3-chloro-5-nitrophenyl)tetrazolato-
carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)

Zu 400 mg (0.57 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ in 20 ml THF wurden 500 mg (2.52 mmol) 2-Amino-3-chloro-5-nitrobenzonitril zugegeben und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die filtrierte Lösung auf 3 ml konzentriert und mit Äther das Produkt ausgefällt; aus CH_2Cl_2 /Äther wurde zweimal umkristallisiert. Die rotbraunen Kristallblättchen wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 400 mg (0.45 mmol; 78%)

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (Molmasse ber. 895.11; gef. in CHCl_3 896)
(νCO : 1937/ cm , fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	59.04	3.83	9.39
gef.	58.63	3.89	9.25

1.2.1.9. 5-(2-Amino-3-chloro-5-nitrophenyl)tetrazolatocarbo-
nylbis(triphenylphosphin)iridium(I)

400 mg (0.51 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ reagierte mit 440 mg (2.22 mmol) 2-Amino-3-chloro-5-nitrobenzonitril innerhalb von 2 Tagen. Die filtrierte Reaktionslösung wurde auf 3 ml konzentriert, mit Äther das Produkt gefällt, zweimal aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet: rotbraune kristalline Blättchen, die noch CH_2Cl_2 enthalten. Ausbeute: 430 mg (0.42 mmol; 82%)

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Ir} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Molmasse ber. 984.40;
bei 11 mg/ml CHCl_3 Einwaage gef. 1070;
bei 17 mg/ml CHCl_3 Einwaage gef. 1091)

Die zu hoch gefundene Molmasse ist auf Assoziation zurückzuführen.

(ν CO: 1987/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	52.05	3.44	8.18
gef.	52.24	3.50	8.17

1.2.1.10. Bis(5-pyrid-2-yl-tetrazolato- N^1, N^1)palladium(II)

Die Lösung von 430 mg (0.6 mmol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ in 30 ml THF wurde mit 100 mg (1 mmol) Pyridin-2-carbonitril versetzt und 2 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene, farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Ausbeute: 220 mg (0.55 mmol; 92%)

$C_{12}H_8N_{10}Pd$ (398.66)

Analyse:	C	H	N
ber.	36.15	2.02	35.13
gef.	36.12	2.06	35.29

1.2.1.11. Bis(5-pyrid-2-yl-tetrazolato)bis(diphenylphosphino)-
äthanpalladium(II)

160 mg (0.4 mmol) des Reaktionsproduktes aus 1.2.1.10. wurden in CH_2Cl_2 suspendiert und 200 mg (0.5 mmol) diphos zugegeben. Nach 12 Stunden war die Lösung gelb und klar. Sie wurde auf 2 ml konzentriert. Durch Zugabe von Äther fiel ein blaßgelber Niederschlag aus, der zweimal aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 240 mg (0.3 mmol; 75%)

$C_{38}H_{32}N_{10}P_2Pd$ (797.09)

Analyse:	C	H	N
ber.	57.26	4.05	17.57
gef.	57.50	3.96	17.43

1.2.1.12. (5-Pyrid-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)

400 mg (0.58 mmol) $(Ph_3P)_2Rh(CO)N_3$ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 360 mg (3.45 mmol) Pyridin-2-carbonitril zugegeben. Nach 7 Stunden wurde die Reaktionslösung auf 2 ml konzentriert und mit Äther ein Niederschlag gefällt, der filtriert und aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert wurde. Das gelbe, feinkristalline Produkt wurde mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (0.4 mmol; 69%)

$C_{43}H_{34}N_5OP_2Rh$ (801,64)

(νCO : 1966, fest in KBr;
1991 in CH_2Cl_2 [cm^{-1}])

Analyse:	C	H	N
ber.	64.43	4.28	8.74
gef.	62.29 ^{a)}	4.59	8.71

^{a)} Der zu geringe Wert für die C-Analyse kann dadurch erklärt werden, daß der Komplex in Lösung partiell Triphenylphosphin abspaltet und ein etwas an Triphenylphosphin verarmtes Produkt gefällt wird. Dies steht auch mit dem in $CHCl_3$ -Lösung um ca. 25% zu niedrig gefundenen Wert von 602 für die Molmasse im Einklang.

1.2.1.13. (5-Pyrid-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)

400 mg (0.51 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ wurden in CH_2Cl_2 -Lösung mit 310 mg (3 mmol) Pyridin-2-carbonitril umgesetzt. Nach 2 Stunden wurde die Lösung auf 3 ml konzentriert und durch Zusatz von Äther ein hellgelbes mikrokristallines Produkt gefällt, das durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther gereinigt und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 330 mg (0.37 mmol; 73%)

$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2\text{Ir}$ (890.93; gef. in CHCl_3 : 835)

(νCO : 1962, fest in KBr; 1971, in CH_2Cl_2 [cm^{-1}])

Analyse:	C	H	N
ber.	57.97	3.85	7.86
gef.	57.84	3.76	7.73

1.2.2. Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit schwefelhaltigen Nitrilen

1.2.2.1. Darstellung der Nitrile

a) Phenylthioacetonitril und Pentafluorphenylthioacetonitril

Diese Arylthioacetonitrile wurden aus Thiophenolat und Chloracetonitril dargestellt¹⁸⁴⁾.

1.2.2.2. Umsetzung von Phenylthioacetonitril mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)

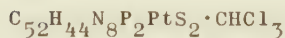
Phenylthioacetonitril (je 200 mg; 1.34 mmol) reagierten mit je 500 mg der Azidokomplexe bei den Siedetemperaturen der Lösungs-

mittel CH_2Cl_2 und CHCl_3 nicht.

Drastisches Erhitzen auf 110°C im Autoklaven führte bei den Umsetzungen der Azidokomplexe des Rhodiums, Iridiums und Palladiums zur Zersetzung unter Abscheidung der Metalle. Aus dem festen Rückstand der Reaktion des Diazidoplatinkomplexes mit dem Nitril konnte durch Eluation mit CHCl_3 und Filtration der CHCl_3 -Lösung durch eine 1cm hohe Kieselgurschicht zur Entfernung suspendierter Metallteilchen wenig farbloses Produkt gewonnen werden, das aus CHCl_3 /Äther umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet wurde:

Bis[5-(phenylthiomethyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphin)-platin(II)

Ausbeute: 80 mg (0.07 mmol; 11%)



Analyse:	C	H	N
ber.	52.11	3.71	9.17
gef.	52.89	3.95	9.03

1.2.2.3. Bis[5-(pentafluorophenylthiomethyl)tetrazolato]bis-
(triphenylphosphin)palladium(II)

400 mg (0.56 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurden in 20 ml THF mit 800 mg (3.35 mmol) Pentafluorophenylthioacetonitril 36 Stunden gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Tag zum Sieden erhitzt. Die rote Reaktionslösung wurde auf 4 ml konzentriert und durch Ätherzusatz ein Niederschlag ausgefällt, der aus CH_2Cl_2 /n-Pentan umkristallisiert wurde. Das farblose feinkristalline Produkt wurde mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (10.35 mmol; 63%)

$C_{52}H_{34}F_{10}N_8P_2PdS_2$ (1193.36; gef. in $CHCl_3$: 1126)

Analyse:	C	H	N
ber.	52.34	2.87	9.39
gef.	52.43	3.19	9.38

1.2.2.4. Bis(5-thien-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)-palladium(II)

Zur Lösung von 500 mg (0.7 mmol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurde 1 g (9.17, mmol) Thiophen-2-carbonitril getropft und das Gemisch 4 Tage gerührt. Dann wurde die Lösung auf 2 ml konzentriert und 10 ml Äther zugegeben. Es bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag, der aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 540 mg (0.58 mmol; 83%)

$C_{46}H_{36}N_8P_2PdS_2$ (933.33)

Analyse:	C	H	N
ber.	59.20	3.89	12.01
gef.	58.35	4.08	11.86

1.2.2.5. Azido(5-thien-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)-platin(II)

400 mg (0.5 mmol) $(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 mit 280 mg (2.56 mmol) Thiophen-2-carbonitril 3 Tage lang gerührt. Die Lösung wurde auf 2 ml konzentriert und mit Äther ein Niederschlag gefällt, der zweimal aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde:

beigefarbenes Kristallpulver, das noch CH_2Cl_2 enthält.

Ausbeute: 310 mg (0.32 mmol; 65%)

$\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{P}_2\text{PtS} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (912.87)

($\nu_{\text{as}} \text{N}_3$: 2049/cm)

Analyse: C H N

ber. 52.18 3.59 10.26

gef. 52.40 3.60 10.12

1.2.2.6. (5-Thien-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)

400 mg (0.57 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurde mit 320 mg (2.93 mmol) Thiophen-2-carbonitril versetzt und 40 40 Stunden gerührt. Dann wurde die Lösung auf 2 ml konzentriert; durch Zugabe von Äther ein hellgelber Niederschlag gefällt, der aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute 320 mg (0.40 mmol; 70%)

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OP}_2\text{RhS}$ (806.67; gef. in CHCl_3 : 806.5)

(ν_{CO} : 1988/cm, fest in KBr)

Analyse: C H N

ber. 62.54 4.12 6.95

gef. 61.19^{a)} 4.18 7.01

a) für den zu niedrigen C-Wert gilt das unter 1.2.1.10 Erwähnte.

1.2.2.7. (5-Thien-2-yl-tetrazolato)carbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)

400 mg (0.51 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ und 300 mg (2.75 mmol) Thiophen-2-carbonitril wurden in 10 ml CH_2Cl_2 1 Tag gerührt, die

Lösung auf 2 ml konzentriert, mit Äther ein hellgelber Niederschlag gefällt der aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 350 mg (0.39 mmol; 77%)

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{IrOP}_2\text{S}$ (895.97)

(νCO : 1976/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	56.30	3.71	6.25
gef.	55.48	3.81	6.15

1.2.2.8. Umsetzung von Diazidobis(triphenylarsin)palladium mit Thiophen-2-carbonitril

400 mg (0.5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurde in 20 ml THF mit 550 mg (5 mmol) Thiophen-2-carbonitril zum Sieden erhitzt. Nach 1 Tag wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 75 mg (27%)

$(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_2\text{PdS}_2 \cdot 2 \text{ THF})_n$

Analyse:	C	H	N
ber.	39.10	4.01	20.26
gef.	37.78	2.92	19.79

Die Analyse ist durch weiteres Reinigen des unlöslichen Produktes nicht zu verbessern.

Aus der Mutterlauge wurde durch Ausfällen mit Äther ein dreikerniger Komplex ausgefällt, der filtriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute 140 mg (0.07 mmol; 42%)

$C_{74}H_{64}N_{24}As_2O_2Pd_3S_6$ (1838.71; gef. 1825)

Analyse:	C	H	N
ber.	44.82	3.25	16.98
gef.	44.58	3.04	16.71

1.2.2.9. Tetrakis(5-thien-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)dipalladium(II)

250 mg (0.28 mmol) $(Ph_3P)(N_3)Pd(\mu-N_3)_2Pd(N_3)(PPh_3)$ wurden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 300 mg (2.75 mmol) Thiophen-2-carbonitril versetzt. 7 Tage wurde zum Sieden erhitzt, dann wurde die Lösung auf 3 ml konzentriert und mit Äther ein Niederschlag gefällt, der aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute 240 mg (0.18 mmol; 64%)

$C_{56}H_{42}N_{16}P_2Pd_2S_4$ (1342.07)

Analyse:	C	H	N
ber.	50.12	3.15	16.70
gef.	49.58	3.45	16.34

1.2.2.10. Bis(5-fur-2-yl-tetrazolato)bis(triphenylphosphin)-palladium(II)

400 mg (0.56 mmol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ wurden in 15 ml warmem THF gelöst und 510 mg (5.5 mmol) Furan-2-carbonitril zugetropft. Im Verlauf fünftägigen Rührens wurde die orangerote Lösung blaßgelb und ein hellgelber Niederschlag fiel aus. Er wurde abfiltriert, mit THF gewaschen, aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 390 mg (0.43 mmol; 77%)

$C_{46}H_{36}N_8O_2P_2Pd$ (901.20; gef. in $CHCl_3$: 940)

Analyse:	C	H	N
ber.	61.31	4.03	12.43
gef.	61.17	4.39	12.71

1.2.3. Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit Phosphino- nitrilen

1.2.3.1. Darstellung der Phosphinonitrile

a) Cyanomethyldiphenylphosphin

10 g (25 mmol) $KPPH_2 \cdot 2$ Dioxan wurden in 30 ml THF auf $-78^\circ C$ gekühlt und 1.89 g (25 mmol) $ClCH_2CN$ in 10 ml THF zugetropft. Unter Rühren wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in einem Zweiphasensystem aus 70 ml CH_2Cl_2 und 70 ml Wasser aufgenommen, die CH_2Cl_2 -Phase im Scheidetrichter abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet, mit Aktivkohle aufgekocht und filtriert. Die auf 10 ml konzentrierte Lösung wurde in einem Kugelrohrdestillationsapparat destilliert, wobei bei $170-190^\circ C$ im Hochvakuum ($<10^{-6}$ bar) ein fast farbloses, viskoses Öl erhalten wurde. (ν_{CN} : 2247/cm, als Flüssigkeitsfilm)

NMR: Verhältnis der Phenylprotonen ($\tau=2.98$) zu Methylenprotonen ($\tau=7.49$; $J_{31P-1H}=4.6$ Hz) ist 10 zu 2.

b) 2-Cyanoäthyldiphenylphosphin

wurde nach G.P. Schiemenz⁷¹⁾ durch basenkatalysierte Addition von Ph_2PH an die Vinyl Doppelbindung in Acrylnitril dargestellt. Schmelzpunkt $62^\circ C$ (Lit.: $62-63^\circ C$) (ν_{CN} : 2256/cm, fest in KBr)

c) o-Cyanophenyldiphenylphosphin

Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 17 g (42.3 mmol) $\text{KPPPh}_2 \cdot 2$ Dioxan in 80 ml THF wurde die Lösung von 5.87 g (42.7 mmol) o-Chlorbenzonitril getropft. Die Mischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser und 200 ml Toluol wurde die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, auf ca. 30 ml konzentriert und der durch Kühlung auf -35°C ausgefallene, farblose, kristalline Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.3 g (14.97 mmol; 35%)

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NP}$ (287,30)

(ν_{CN} 2221/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	79.49	4.91	4.88
gef.	79.67	4.79	5.02

1.2.3.2. Bis[5[2-(diphenylphosphino)äthyl]tetrazolato- N^1 ,P]-palladium(II)]

a) 400 mg (0.56 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurden in 10 ml THF gelöst und 1.2 g (5.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ zugegeben und 3 Tage zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und in CH_2Cl_2 digeriert. Das filtrierte, farblose, feinkristalline Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 280 mg (0.42 mmol; 75%)

$C_{30}H_{28}N_8P_2Pd$ (668.96)

Analyse:	C	H	N
ber.	53.86	4.22	16.75
gef.	53.74	4.31	16.46

b) Diazidobis[2-(cyanoäthyl)diphenylphosphin]palladium(II)

Die filtrierte Lösung von 460 mg (2 mmol) $Pd(NO_2)_2$ in 30 ml Wasser wurde langsam unter intensivem Rühren zur Lösung von 13 g (200 mmol) NaN_3 in 40 ml Wasser getropft. Die so erhaltene braune Lösung wurde zur erwärmten ($60^{\circ}C$) Lösung von 1.2 g (5.02 mmol) $Ph_2P-CH_2CH_2CN$ in 100 ml Äthanol getropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Es wurde noch 12 Stunden gerührt, dann filtriert, das Produkt gründlich mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.28 g (1.91 mmol; 96%)

$C_{30}H_{28}N_8P_2Pd$ (668.96)

(νN_3 : 2041/cm, in Aceton)

νCN : 2268/cm, in Aceton)

c) Cyclisierung zum Tetrazolatokomplex

Der Diazidodiphosphinpalladiumkomplex wurde in Aceton aufgenommen und unter Rückfluß erhitzt. Die IR-spektroskopische Kontrolle zeigte, daß die Reaktion des Azidoliganden zum Tetrazolat nach 4 Tagen vollständig war. Durch Zugabe von Äther wurde das gelbe Produkt gefällt, das nach Waschen mit Äthanol und Äther im Hochvakuum getrocknet wurde. Es ist mit dem unter a) beschriebenen Produkt identisch.

Analyse:	C	H	N
ber.	53.86	4.22	16.75
gef.	54.08	4.50	16.70

1.2.3.3. Bis[5-(2-diphenylphosphino)äthyltetrazolato-N¹,P]-
platin(II)]

a) Diazidobis(2-cyanoäthyl-diphenylphosphin)platin(II)

Die wässrige Lösung (30 ml) von 410 mg (1 mmol) K_2PtCl_4 wurde unter starkem Rühren zur Lösung von 6.5 g (100 mmol) NaN_3 in 30 ml Wasser langsam zugetropft und die entstandene Tetrazidoplatinatlösung in dünnem Strahl zur erwärmten (60°C) Lösung von 480 mg (2 mmol) $Ph_2PCH_2CH_2CN$ in 50 ml Äthanol gegossen. Die sofort entstehende Suspension wurde noch 12 Stunden gerührt, dann der farblose feinkristalline Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 700 mg (0.92 mmol, 92%)

(ν_{N_3} : 2037, 2057/cm, fest in KBr)

ν_{CN} : 2241/cm, fest in KBr)

b) Intramolekulare Cyclisierung des Azido- zum Tetrazolatokomplex

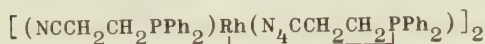
Der Azidokomplex wurde in 20 ml Aceton zum Sieden erhitzt. Nach 3 Tagen (gemäß IR-spektroskopischer Kontrolle) war die Reaktion vollständig. Die farblose Tetrazolatverbindung erhielt man durch Ausfällen und Waschen mit Äther und Trocknen im Hochvakuum.

$C_{30}H_{28}N_8P_2Pt$ (757,65)

Analyse:	C	H	N
ber.	47.56	3.73	14.79
gef.	47.30	3.95	14.45

1.2.3.4. Umsetzung von Azidocarbonylbis(triphenylphosphin)-rhodium(I) mit 2-Cyanoäthyldiphenylphosphin

400 mg (0.57 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ und 650 mg (2.72 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ wurden in 15 ml THF 2 Tage zum Sieden erhitzt. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit THF gewaschen, in CH_2Cl_2 digeriert, wieder filtriert und im Hochvakuum getrocknet wurde.



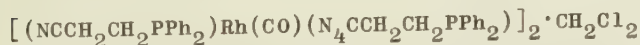
Ausbeute: 110 mg (0.09 mmol; 31%)



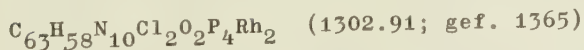
(νCN : 2250/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	57.80	4.52	11.23
gef.	56.91	4.70	10.91

Aus der auf 2 ml konzentrierten Mutterlauge wurde mit Äther ein hellgelbes Produkt gefällt, welches aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.



Ausbeute: 130 mg (0.1 mmol; 35%)



(νCO : 1990/cm, fest in KBr,

νCN : 2240/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	54.52	4.14	10.09
gef.	53.06	4.67	10.45

1.2.3.5. Umsetzung von Dinatriumtetrazidometallat

(M = Pd, Pt) mit o-Cyanophenyldiphenylphosphin

a) Diazidobis(o-cyanophenyldiphenylphosphin)palladium(II)

Die filtrierte wässrige Lösung (40 ml) von 250 mg (1.09 mmol) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ wurde unter Rühren zur wässrigen Lösung (40 ml) von 13 g (200 mmol) NaN_3 getropft und dieses Gemisch in dünnem Strahl zur warmen (60°C) Lösung von 650 mg (2.61 mmol) $\text{Ph}_2\text{P-o-CN-C}_6\text{H}_4$ in 100 ml Äthanol gegossen. Die orangefarbene Suspension wurde noch 12 Stunden gerührt, dann der orangerote Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 800 mg (1.05 mmol; 96%)

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (765.05)

(ν_{N_3} : 2021, 2040/cm,

ν_{CN} : 2232/cm, fest in KBr)

Analyse: C H N

ber. 59.66 3.69 14.65

gef. 59.83 3.67 14.51

Erhitzen der Verbindung in Aceton ergab auch nach 7 Tagen keine Veränderung.

b) Diazidobis(o-cyanophenyldiphenylphosphin)platin(II)

Aus 440 mg (1.06 mmol) K_2PtCl_4 , 7.5 g (115 mmol) NaN_3 und 600 mg (2.1 mmol) $\text{Ph}_2\text{P-o-CN-C}_6\text{H}_4$ wurde wie oben der gelbe kristalline Diazidokomplex erhalten.

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pt}$ (853.74)

(ν_{N_3} : 2037/cm,

ν_{CN} : 2224/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	53.46	3.31	13.13
gef.	53.32	3.55	12.78

1.2.3.6. [5-(2-Diphenylphosphinophenyl)tetrazolato-N¹,P]-
carbonyl(triphenylphosphin)rhodium(I)

400 mg (0.57 mmol) (Ph₃P)Rh(CO)N₃ wurden mit 300 mg (1.04 mmol) Ph₂P-o-CN-C₆H₄ in 15 ml CH₂Cl₂ unter Rückfluß erhitzt. Nach 9 Tagen wurde die Lösung auf 2 ml konzentriert, mit Äther ein hellgelber Niederschlag gefällt, der zweimal aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 300 mg (0.42 mmol; 73%)

C₃₈H₂₉N₄OP₂Rh (722.53)
(νCO: 1992/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	63.17	4.05	7.75
gef.	62.35	4.43	7.59

1.2.3.7. 5-(2-Diphenylphosphinophenyl)tetrazolatocarbonyl-
bis(triphenylphosphin)iridium(I)

300 mg (0.38 mmol) (Ph₃P)₂Ir(CO)N₃ wurden in 15 ml THF mit 250 mg (1.05 mmol) Ph₂P-o-CN-C₆H₄ versetzt und 6 Tage zum Sieden erhitzt. Dann wurde aus der auf 2 ml konzentrierten Lösung mit Äther ein hellgelbes Kristallpulver gefällt, aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert, filtriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (0.3 mmol; 78%)

$C_{56}H_{44}N_4OP_3Ir$ (1074,12)

(ν_{CO} : 1983/cm, fest in KBr)

Analyse:	C	H	N
ber.	62.62	4.13	5.22
gef.	61.60	4.68	5.08

1.3. Umsetzungen von Azidometallkomplexen mit (2-Isocyano- äthyl)diphenylphosphin

1.3.1. Darstellung von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin

Die Darstellung erfolgte nach der Lit.⁷³⁾ durch basenkatalysierte Addition von Ph_2PH an die Doppelbindung von Vinylisocyanitril.

1.3.2. Bis[1-(2-Diphenylphosphinoäthyl)tetrazolato- C^5,P]- palladium(II)]

Zur Lösung von 400 mg (0.56 mmol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurde die Lösung von 600 mg (2.09 mmol) $Ph_2PCH_2CH_2NC$ getropft. Die Lösung erwärmte sich spontan, die gelbe Farbe vertiefte sich zunächst nach rotgelb, entfärbte sich dann rasch: nach 2 Min. war die Lösung farblos und es hatte sich ein farbloser Niederschlag gebildet, der abfiltriert, gründlich mit CH_2Cl_2 und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 300 mg (0.45 mmol; 80%)

$C_{30}H_{28}N_8P_2Pd$ (668.96)

Analyse:	C	H	N
ber.	53.86	4.22	16.75
gef.	53.51	4.29	16.69

1.3.3. Reaktion von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin mit
Azidocyanobis(triphenylphosphin)platin(II)

200 mg (0.25 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ wurde unter Lichtausschluß in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 100 mg (0.42 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ umgesetzt. Nach 3 Min. wurde die Lösung auf 2 ml konzentriert und mit Äther ein farbloses Produkt gefällt, das aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert, filtriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Gemisch aus 50% $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Pt}$: dimeres $\text{Pt}(\text{CN})\text{CN}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
(νCN : 2132/cm)

und 50% $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$: $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Pt}(\text{CN})\text{CN}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
(νCN : 2132/cm,
 νNC : 2245/cm),

das sich durch Umkristallisieren nicht trennen läßt.

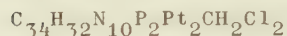
Ausbeute: 170 mg (78%)

Analyse:	C	H	N
ber.	45.38	3.40	12.39
gef.	44.73	3.55	11.89

1.3.4. Umsetzung von (2-Isocyanoäthyl)diphenylphosphin mit
Azido(cyanomethyl)bis(triphenylphosphin)platin(II)

Unter Lichtausschluß wurde zur Lösung von 200 mg (0.25 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CN})\text{N}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 die Lösung von 60 mg (0.25 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ in 3 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 Stunde wurde die Lösung auf 2 ml konzentriert, durch Zugabe von Äther ein farbloser Niederschlag gefällt, der durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther nicht aufgetrennt werden konnte:
4:1-Gemisch aus

monomerem (Cyanomethyl)[1-(2-diphenylphosphinoäthyl)tetrazolato- C^5, P](triphenylphosphin)platin(II) $C_{35}H_{31}N_5P_2Pt$ und tetrazolatverbrücktem Bis(cyanomethyl)bis[1-(2-diphenylphosphinoäthyl)-tetrazolato- C^5, N^4, P]diplatin(II)



Ausbeute: 160 mg (90%)

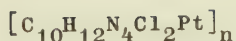
Analyse:	C	H	N
ber.	51.07	3.85	9.42
gef.	51.01	4.12	9.42

2 Übergangsmetallkomplexe mit polymeren Liganden

2.1 Dichloroplatin(II)komplexe mit Vinylimidazol und Vinylpyridin

2.1.1 Umsetzung von Vinylimidazol mit Kaliumtetrachloroplatinat

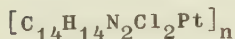
Zu 500 mg (5.32 mmol) frisch destilliertem 1-Vinylimidazol in 15 ml Äthanol wurde die Lösung (30 ml) von 1 g (2.41 mmol) K_2PtCl_4 getropft. Der gelbe Niederschlag wurde im Verlauf von dreitägigem Rühren farblos. Er wurde abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und $CHCl_3$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das farblose Pulver ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Monomere L_2PtCl_2 -Komplexe sind meist in polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Die im Vinylimidazol als Schulter bei 1640/cm auftretende $\nu C=C$ -Schwingungsbande der Vinylgruppe fehlt im Produkt. Daher wird ein Poly-1-vinylimidazoldichloroplatin(II) angenommen.



Analyse:	C	H	N
ber.	26.44	2.66	12.33
gef.	25.11	2.40	11.72

2.1.2. Umsetzung von 4-Vinylpyridin mit Kaliumtetrachloroplatinat

2 g (4.8 mmol) K_2PtCl_4 und 2.26 g (21.5 mmol) frisch destilliertes 4-Vinylpyridin wurden wie 2.1.1. umgesetzt, wobei ein farbloses, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver erhalten wurde. Die im Vinylpyridin vorhandene $vC=C$ der Vinylgruppe bei 1630/cm fehlt im Produkt.



Analyse:			
ber.	35.31	2.96	5.88
gef.	36.83	3.22	5.88

2.2 Übergangsmetallkomplexe mit polymerem Phosphin

2.2.1 Polymeres "Benzoldiphenylphosphin"

2.2.1.1 Chlormethyliertes Polystyrol (Merrifield Harz) als Trägermaterial

Das Merrifield Harz der Fa. Merck, Darmstadt, ist ein chlormethyliertes, mit 2% Divinylbenzol vernetztes, makroporöses Polystyrol.

Physikalische Eigenschaften:

Porengröße: 10-90% liegen im Bereich von 80-400 Å

Porenvolumen: 0.44 ml/g

Innere Oberfläche: 3.4 m²/g

Schüttvolumen: 2.5 ml/g

Korngröße: 0.2-0.5 mm

Chlorgehalt: 5.8%; davon 5% als Chlormethylgruppe

Unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln

2.2.1.2 Darstellung von polymerem Benzyldiphenylphosphin

18.8 g (71.7 mmol) Triphenylphosphin und 7.31 g (187 mmol) Kalium wurden in 150 ml Dioxan 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Man ließ auf 60°C abkühlen und filtrierte bei 270 mbar durch eine mit siedendem Dioxan beheizte Fritte, die 5 mm hoch mit geglühtem Kieselgur bedeckt war. Dem Filtrat wurden 20 ml Toluol zugegeben, worauf beim Abkühlen 23.3 g (58.2 mmol) $\text{KPPh}_2 \cdot 2$ Dioxan auskristallisierten, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurden.

10 g (25 mmol) $\text{KPPh}_2 \cdot 2$ Dioxan wurden in 100 ml THF gelöst und 17 g (24 mval) sorgfältig von Luft befreitem Merrifield Harz zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Polymere abfiltriert, mit viel Wasser, Äthanol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



(1 Val entspricht etwa 859 g)

Analyse:	C	H	P
ber.	88.66	7.19	3.61
gef.	89.07	7.38	3.49

Längere Reaktionszeiten führten zusätzlich zur Substitution des an den aromatischen Kern gebundenen Chlors; nach achtzehnstündiger Reaktion war ein Phosphorgehalt von 4.27% erreicht¹⁸⁵⁾.

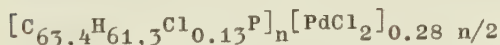
2.2.2. Umsetzung von polymerem Phosphin mit Tetrachlorometallat (M = Pd,Pt) und Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium

a) Umsetzung mit Kaliumtetrachloroplatinat

200 mg (0.48 mmol) K_2PtCl_4 wurden in 20 ml Wasser gelöst, 5 ml Äthanol und 200 mg (0.23 mval) polymeres Phosphin zugegeben und 4 Stunden auf 40°C, danach 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Dabei schlug sich auf dem Harz schwarzes, metallisch glänzendes Platin nieder.

b) Umsetzung mit Natriumtetrachloropalladat

400 mg (1.36 mmol) Na_2PdCl_4 wurden in 15 ml Wasser gelöst, 5 ml Äthanol und 400 mg (0.47 mval) polymeres Phosphin zugegeben und 12 Stunden gerührt. Danach wurde das gelbe Polymere abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

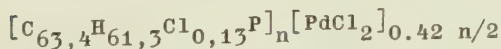


Beladung : Atomverhältnis P : Pd = 7.2 : 1

(Ermittelt aus dem C:N-Verhältnis nach Austausch der Chloro- gegen Azidoliganden)

c) Umsetzung mit Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium

Die eintägige Reaktion einer Lösung von 500 mg (0.71 mmol) $(Ph_3P)_2PdCl_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 mit 200 mg (0.23 mval) polymeres Phosphin führte nach Filtrieren, Waschen mit CH_2Cl_2 und Äther und Trocknen im Hochvakuum zum gelben polymeren Dichlorophosphinpal-
ladium.



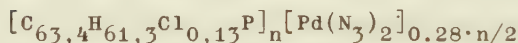
Beladung : Atomverhältnis P : Pd = 4.8 : 1

(Ermittelt durch das C : N - Verhältnis nach Austausch der Chloro- gegen Azidoliganden)

2.2.3 Polymere Diazidophosphinpalladiumkomplexe

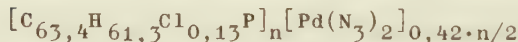
2.2.3.1 Austausch der Chloroliganden gegen Azidoliganden im polymeren Komplex

5 g $\sim\text{PPh}_2$]₂[PdCl₂]_x, dargestellt nach 2.2.2.b. wurden mit 10 g NaN₃ in feuchtem THF gerührt, nach 2 Tagen abfiltriert, mit THF, Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	N	Pd
ber.	85.99	6.98	1.33	1.68
gef.	86.43	7.61	1.33	1.48

Die analoge Umsetzung mit dem nach 2.2.2.c dargestellten polymeren Phosphinkomplex ergab folgendes Produkt:



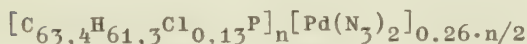
Analyse:	C	H	N
ber.	84.72	6.87	1.96
gef.	85.39	7.40	1.96

2.2.3.2 Darstellung des polymeren Diazidophosphinpalladiumkomplexes aus Natriumtetrazidopalladat und Diazidobis(triphenylphosphin)palladium

a) aus Natriumtetrazidopalladat

Zur Suspension von 1,3 g (20 mmol) NaN₃ mit 1,3 g (1,5 mval) polymerem Phosphin in einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 40 ml Äthanol wurde unter Rühren eine Lösung von 460 mg (2 mmol)

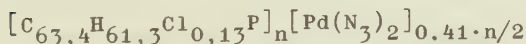
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in 15 ml Wasser getropft. Die rotbraune Suspension wurde noch 12 Stunden gerührt und dann das hellgelbe Polymere abfiltriert, mit Wasser und Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	N
ber.	86.15	6.99	1.25
gef.	85.49	6.93	1.24

b) Aus Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II)

1 g (1,4 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurde in 30 ml CH_2Cl_2 mit 1 g (1,16 mval) $\sim\text{PPh}_2$ 1 Tag gerührt, der entstandene gelbe polymere Komplex abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	N
ber.	84.80	6.88	1.92
gef.	83.89	7.22	1.90

2.2.4. 1,3-Dipolare Cycloadditionen von organischen Nitrilen und Acetylendicarbonsäuredimethylester an polymeres Diazidophosphinpalladium(II)

2.2.4.1. Addition von Acetonitril

400 mg $\sim\text{PPh}_2]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_2]_{0,28}$ wurden in 20 ml Äthanol mit 100 mg (2,44 mmol) CH_3CN 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt: fast farbloses, polymeres Produkt, das abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.



Analyse:	C	H	N
ber.	85.64	6.98	1.75
gef.	83.89	7.22	1.90

2.2.4.2 Addition von Benzonitril

Wie unter 2.2.4.1 beschrieben, wurden 400 mg $\sim\text{PPh}_2]_2\text{-[Pd(N}_3)_2]$ _{0.42} mit 250 mg (2.42 mmol) Benzonitril zu einem beigefarbenen Produkt umgesetzt.



Analyse:	C	H	N
ber.	84.57	6.78	2.49
gef.	84.59	6.94	2.22

2.2.4.3 Addition von Carbomethoxyacetonitril

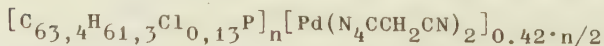
Nach der unter 2.2.4.1 beschriebenen Methode wurden 400 mg $\sim\text{PPh}_2]_2[\text{Pd(N}_3)_2]$ _{0.26} mit 250 mg (2.5 mmol) $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CN}$ zu einem farblosen polymeren Produkt umgesetzt.



Analyse:	C	H	N
ber.	85.11	6.94	1.60
gef.	83.12	7.19	1.61

2.2.4.4 Addition von Malodinitril

Wie unter 2.2.4.1 wird aus 400 mg $\sim\text{PPh}_2]_2[\text{Pd(N}_3)_2]$ _{0.42} und 165 mg (2.5 mmol) Malodinitril durch dreistündiges Kochen unter Rückfluß ein beiges Polymerprodukt erhalten.



Analyse:	C	H	N
ber.	83.81	6.76	3.17
gef.	84.77	6.90	3.27

2.2.4.5 Addition von Phthalodinitril

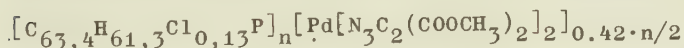
Nach dem unter 2.2.4.1 beschriebenen Verfahren wurde aus 400 mg $\sim\text{PPh}_2\text{]}_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_2]_{0.42}$ und 320 mg (2.5 mmol) Phthalodinitril ein beigefarbenes polymeres Produkt gewonnen.



Analyse:	C	H	N
ber.	84.17	6.66	3.08
gef.	83.88	6.87	2.88

2.2.4.6 Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester

400 mg $\sim\text{PPh}_2\text{]}_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_2]_{0.42}$ wurden in 10 ml Methanol mit 350 mg (2.5 mmol) $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CO}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ 2 Tage gerührt, das hellgelbe Polymere abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	N
ber.	84.98	6.90	1.89
gef.	82.57	6.92	1.86

2.2.5 Abspaltung von 5- bzw. 2,5-substituierten Tetrazolen aus den polymeren Tetrazolatokomplexen

2.2.5.1 5-Phenyltetrazol

Die Suspension von 1 g des nach 2.2.4.2 dargestellten $\sim\text{PPh}_2\text{]}_2[\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_{0.42}$ in 10 ml Äthanol wurde bei Raumtemperatur mit 5 ml HCl-gesättigtem Äthanol versetzt. Augenblicklich trat die hellgelbe Farbe des Chlorokomplexes auf, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt, wobei das Tetrazol als farblose Verbindung anfiel.

Der Chlorokomplex wurde mit Natriumazid zum Azidokomplex umgesetzt, an welchen erneut Benzonitril addiert wurde. Das 5-Phenyltetrazol wurde wiederum mit äthanolischer HCl abgespalten usw. Der Zyklus wurde noch zweimal wiederholt. Die 5-Phenyltetrazolchargen (je 20 mg) wurden vereinigt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 60 mg.

Fp.: 209°C, Lit.: 212-213°C

$C_7H_6N_4$ (146.15)

Analyse:	C	H	N
ber.	57.53	4.14	38.33
gef.	56.74	4.25	37.60

2.2.5.2 2-Acetyl-5-phenyltetrazol

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der 2-Acetyltetrazole mußten Spuren von Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden.

1 g (0.22 mval) $\sim PPh_2$]₂[Pd(N₄C-C₆H₅)₂]_{0.42} in CH₂Cl₂ wurde mit 35 mg (0.44 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. Spontan trat die gelbe Farbe des Chlorokomplexes auf, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Äther umkristallisiert, wobei 20 mg des 2,5-substituierten Tetrazols als farbloser Feststoff anfielen.

Fp.: 93, Lit.: 95-97°C

$C_9H_8N_4O$ (188.19)

Die Analyse (C: 48.15; H: 3.88; N: 26.63) entspricht eher dem Gemisch der Hydrolyseprodukte 5-Phenyltetrazol und Essigsäure.

2.2.5.3 5-(2-Cyanophenyl)tetrazol

Die Abspaltung des Tetrazols aus $\sim\text{PPh}_2]_2[\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5\text{CN})_2]_{0.42}$ wurde wie unter 2.2.5.1 beschrieben durchgeführt. Das Tetrazol fällt als farblose Verbindung an.

Ausbeute: 10 mg

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5$ (171,16)

Analyse:	C	H	N
ber.	56.14	2.94	40.98
gef.	56.38	3.24	39.44

2.2.6 Reaktion von polymerem Diazido(phosphin)palladium mit Kohlenmonoxid:

Polymeres Diisocyanato(phosphin)palladium

Der Gasraum über $\sim\text{PPh}_2]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ wurde evakuiert und mit CO gefüllt. Nach 1 Tag bei Raumtemperatur ist die vN_3 -Bande im IR-Spektrum des Polymeren verschwunden, die vNCO -Bande tritt neu auf.

2.2.7 Polymeres Dichloro(phosphin)palladium aus chloroverbrückten Tetrachlorobis(tri-n-butylphosphin)dipalladium(II)

350 mg (0.5 mmol) $(\text{n-Butyl})_3\text{PClPd}(\mu\text{-Cl})\text{PdClP}(\text{n-Butyl})_3$ wurde in 15 ml CH_2Cl_2 mit 500 mg (0.58 mval) $\sim\text{PPh}_2$ 1 Tag gerührt, das gelbe Polymere abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$[\text{C}_{63.4}\text{H}_{61.3}\text{Cl}_{0.13}\text{P}]_n[\text{PdCl}_2]_{0.75} \text{ n/2}$

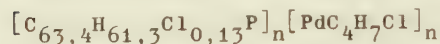
Analyse:	C	H	Pd
ber.	82.28	6.68	4.31
gef.	79.88	6.43	4.20

2.2.8 Polymeres Chloro(h³-methallyl)(phosphin)palladium(II)

400 mg (1.02 mmol) Di(μ-chloro)bis(h³-methallyl)dipalladium(II)

wurden in 20 ml Benzol 12 Stunden mit 400 mg (0.47 mval)

~PPh₂ gerührt, das Polymere abgetrennt, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse: C H

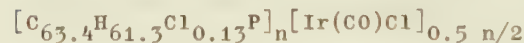
ber. 76.67 6.52

gef. 75.76 6.12

2.2.9 Polymeres Chlorocarbonyl(diphosphin)iridium(I)

400 mg (0.51 mmol) (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl wurden in 20 ml Benzol mit

200 mg (0.23 mval) ~PPh₂ 12 Stunden gerührt, das gelbe Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse: C H

ber. 83.20 6.73

gef. 83.08 7.03

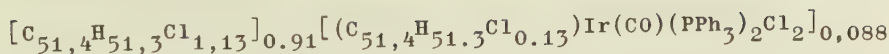
2.3 Oxidative Addition von Merrifield Harz an Chlorocarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I) und Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0)

2.3.1 (Poly-o/p-vinylbenzyl)dichlorocarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(III)

400 mg (0.51 mmol) (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl in 20 ml Benzol reagierten

12 Stunden mit 200 mg (0.28 mval) Merrifield Harz. Das gelb gewordene Polymere wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im

Hochvakuum getrocknet.



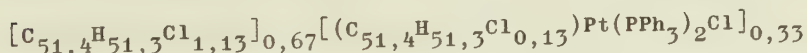
Analyse: C H Ir

ber. 84.40 6.99 2.18

gef. 82.30 7.15 2.12

2.3.2 (Poly-o/p-vinylbenzyl)chlorobis(triphenylphosphin)- platin(II)

300 mg (0.4 mmol) $(Ph_3P)_2PtC_2H_4$ wurden 12 Stunden in 20 ml Benzol mit 200 mg (0.28 mval) Merrifield Harz gerührt, das Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse: C H Pt

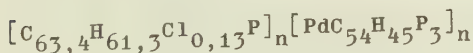
ber. 80.29 6.52 6.80

gef. 81.73 7.02 6.88

2.4 Umsetzung von polymerem Phosphin mit Palladium(0)- und Platin(0)komplexen

2.4.1 Polymeres Phosphin-tris(triphenylphosphin)palladium(0)

500 mg (0.43 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium wurden in 20 ml Benzol mit 500 mg (0.58 mval) $\sim PPh_2$ 12 Stunden gerührt, das gelbe Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse: C H

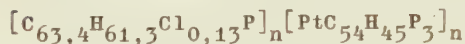
ber. 80.48 6.12

gef. 79.99 6.66

2.4.2 Polymeres Phosphin-tris(triphenylphosphin)platin(0)

a) Aus Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)

600 mg (0.48 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ wurden in 20 ml Benzol mit 300 mg (0.35 mval) $\sim\text{PPh}_2$ 12 Stunden gerührt, das gelbe Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	Pt
ber.	76.60	5.82	10.60
gef.	73.98	6.08	10.54

b) Aus Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0)

500 mg (0.67 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ wurden mit 300 mg (0.35 mval) $\sim\text{PPh}_2$ wie unter a) beschrieben, umgesetzt.



Analyse:	C	H	Pt
ber.	76.60	5.82	10.60
gef.	73.06	6.23	10.42

Zweistündiges Digerieren in Benzol ergab

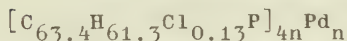


Analyse:	C	H	Pt
ber.	82.42	6.61	6.43
gef.	84.73	6.88	6.49

2.4.3 Tetrakis(polymerphosphin)palladium(0) aus Polymerphosphin und Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0)

400 mg (0.7 mmol) Bis(dibenzylidenaceton)Palladium(0) und 500 mg (0.58 mval) $\sim\text{PPh}_2$ wurden in 25 ml Benzol 12 Stunden gerührt, das Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen

und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	Pd
ber.	86.00	6.98	3.00
gef.	86.43	7.61	3.20

2.5 Nitrosylkomplexe mit polymerem Phosphin

2.5.1 Polymeres Dichlorodinitrosylbis(phosphin)molybdän(II)

1.15 g (5 mmol) $Mo(NO)_2Cl_2$ und 1 g (1.16 mval) $\sim PPh_2$ wurden 1 Stunde in Benzol unter Rückfluß erhitzt, das grüne Polymerprodukt abfiltriert, mit Benzol und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



N-Gehalt: 0.41%

2.5.2 Polymeres Dibromodinitrosylbis(phosphin)molybdän(II)

wurde analog der Dichloroverbindung erhalten (1.1 g (3.5 mmol) $Mo(NO)_2Br_2$ und 1 g (1.16 mmol) $\sim PPh_2$)

2.5.3 Polymeres Bromodinitrosyl(phosphin)eisen(I)

1.36 g (3.48 mmol) $[Fe(NO)_2Br]_2$ wurden in 30 ml Benzol mit 1 g (1.16 mval) $\sim PPh_2$ 12 Stunden umgesetzt, das braune, polymere Produkt abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



N-Gehalt: 0.31%

2.5.4 Polymeres Chlorodinitrosyl(phosphin)cobalt

400 g (1.3 mmol) $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ wurden in 50 ml Benzol mit 400 mg (0.47 mval) $\sim\text{PPh}_2$ 1 Tag gerührt, das braune Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



N-Gehalt: 0.91%

2.5.5 Polymeres Jodonitrosyl(phosphin)nickel(I)

300 mg (1.39 mmol) NiNOJ wurden mit 400 mg (0.47 mval) $\sim\text{PPh}_2$ in 30 ml Benzol 12 Stunden gerührt, das Polymere abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die polymeren Nitrosylkomplexe des Eisen, Cobalt und Nickel spalten auch in Stickstoffatmosphäre langsam NO ab.

3 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin und 6-Nitro-pyridotetrazol mit Übergangsmetallkomplexen

3.1 Reaktionen mit Tetrazolo(1,5-a)pyridin (TP)

3.1.1 Dichlorobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]mangan(II)

Zur Lösung von 60 mg (0.48 mmol) MnCl_2 in 25 ml Äthanol wurde die Lösung von 120 mg (1 mmol) TP in 15 ml Äthanol getropft. Nach 5 Min. wurde der ausgefallene, farblose Niederschlag abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Mn}$ (366,07)

Fp.: $> 300^\circ\text{C}$ (unter Zers.)

Analyse: C H N

ber. 32.81 2.20 30.61

gef. 32.91 2.49 30.04

3.1.2 Dibromo[tetrazolo(1,5-a)pyridin]_{2.5}mangan(II)

Die Lösung von 120 mg (1 mmol) TP in 15 ml Äthanol wurde zur Lösung von 90 mg (0.42 mmol) MnBr_2 in 20 ml Äthanol getropft, 3 Stunden gerührt und der ausgefallene, farblose Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{12,5}\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{Br}_2\text{Mn}$ (515.04)

Fp.: $> 300^\circ\text{C}$ (unter Zers.)

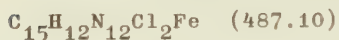
Analyse: C H N

ber. 29.15 1.96 27.20

gef. 30.04 2.64 27.48

3.1.3 Dichlorotris[tetrazolo(1,5-a)pyridin]eisen(II)

Zur Lösung von 120 mg (1 mmol) TP in 25 ml Äthanol wurde die Lösung von 65 mg (0.51 mmol) FeCl_2 in 25 ml Äthanol getropft. Nach zehnminütigem Rühren wurden die ausgefallenen gelben Kristalle abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Fp.: 190°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	37.00	2.48	34.51
gef.	37.16	2.78	33.68

3.1.4 Dichloro[tetrazolo(1,5-a)pyridin]cobalt(II)

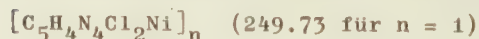
Aus 65 mg (0.5 mmol) CoCl_2 und 120 mg (1 mmol) TP in 40 ml Äthanol wurde, wie oben beschrieben, das blaue, unlösliche Produkt gewonnen.



Analyse:	C	H	N
ber.	24.02	1.62	22.41
gef.	24.02	1.97	21.54

3.1.5 Dichloro[tetrazolo(1,5-a)pyridin]nickel(II)

120 mg (1 mmol) TP in 15 ml Äthanol wurden zur Lösung von 65 mg (0.5 mmol) NiCl_2 in 15 ml Äthanol getropft, worauf augenblicklich ein hellgrüner Niederschlag ausfiel, der wie oben beschrieben isoliert wurde.

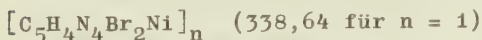


Fp.: 300°C

Analyse:	C	H	N
ber.	24.05	1.62	22.43
gef.	24.20	1.84	21.67

3.1.6 Dibromo[tetrazolo(1,5-a)pyridin]nickel(II)

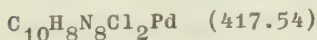
In der Wärme (65°C) wurden 220 mg (1 mmol) NiBr₂ in 50 ml Äthanol zu 360 mg (3 mmol) TP in 40 ml Äthanol gegeben. Nach zehninütigem Rühren unter Abkühlung war ein hellgrüner Niederschlag ausgefallen, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde.



Analyse:	C	H	N
ber.	17.73	1.19	16.54
gef.	19.20	1.60	17.40

3.1.7 Dichlorobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]palladium(II)

Zur Suspension von 70 mg (0.4 mmol) PdCl₂ in 30 ml Äthanol wurde die Lösung von 120 mg (1 mmol) TP gegeben und 1 Tag gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Fp.: 280°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	28.77	1.93	26.84
gef.	28.88	2.20	26.59

3.1.8 Dichloro[tetrazolo(1,5-a)pyridin]kupfer(II)

Der grüne Niederschlag aus einer Lösung von 67 mg (0.5 mmol) CuCl₂ und 120 mg (1 mmol) TP in 40 ml Äthanol wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_5H_4N_4Cl_2Cu$ (254,56)

Fp.: 210°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	23.59	1.58	22.01
gef.	24.25	1.77	21.95

3.1.9 Dichlorobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]zink(II)

120 mg (1 mmol) TP in 20 ml 1,3-Dimethoxypropan wurden in die Lösung von 65 mg (0.48 mmol) $ZnCl_2$ in 30 ml 1,3-Dimethoxypropan getropft. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{10}H_8N_8Cl_2Zn$ (376.51)

Fp.: 198°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	31.90	2.14	29.75
gef.	32.23	2.44	29.36

3.1.10 Dibromobis[tetrazolo(1,5-a)pyridin]zink(II)

Die Reaktion von 90 mg (0.4 mmol) $ZnBr_2$ und 120 mg (1 mmol) TP wurde in einem 1:1-Gemisch von Glyme und Methanol durchgeführt. Es wurde 10 Min. gerührt, der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{10}H_8N_8Br_2Zn$ (465.42)

Fp.: 210°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	25.81	1.73	24.08
gef.	25.85	1.82	23.46

3.2 Umsetzungen von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Metallcarbo- nylen

3.2.1 Pentacarbonyl[tetrazolo(1,5-a)pyridin]chrom(0)

Die Lösung von 220 mg (1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 150 ml THF wurde mit UV-Licht bestrahlt, bis 25 ml CO abgespalten waren. Dann wurde die Lösung von 180 mg (1.5 mmol) TP in 40 ml THF tropfenweise zugegeben und die Lösung auf 40 ml konzentriert. Der ausgefallene, gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, aus Äthanol/Pentan umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{CrO}_5$ (312.17)

Fp.: 116°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	38.48	1.29	17.95
gef.	38.74	1.60	17.79

3.2.2 Pentacarbonyl[tetrazolo(1,5-a)pyridin]wolfram(0)

Diese Verbindung wurde aus 180 mg (0.51 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 70 ml THF und 90 mg (0.75 mmol) TP in 30 ml THF nach dem für die analoge Chromverbindung angegebenen Verfahren erhalten.

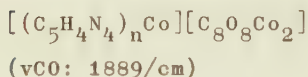
$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{WO}_5$ (444.02; gef. in CHCl_3 430)

Fp. 127°C (unter Zers.)

Analyse:	C	H	N
ber.	27.05	0.91	12.62
gef.	27.37	1.06	12.83

3.2.3 Umsetzung von Tetrazolo(1,5-a)pyridin mit Octacarbonyldicobalt

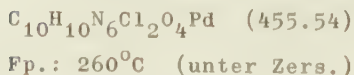
Zu 170 mg (0.5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 40 ml THF wurde die Lösung von 120 mg (1 mmol) TP in 30 ml THF zugetropft. Die einsetzende heftige Gasentwicklung war nach 25 Min. beendet. Die Lösung wurde auf 30 ml konzentriert und gekühlt (-20°C). Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. An der Luft entzündete er sich spontan, deshalb wurde er nur IR-spektroskopisch und durch die Entwicklung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ identifiziert, das beim Ansäuern mit verdünnter HCl entsteht.



3.3 Umsetzungen von 6-Nitropyridotetrazol mit Metallkomplexen

3.3.1 Dichlorobis(5-nitropyrid-2-yl-amin)palladium(II)

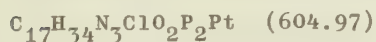
Die Suspension von 70 mg (0.4 mmol) PdCl_2 in 30 ml Äthanol wurde mit der Lösung von 165 mg (1 mmol) 6-Nitropyridotetrazol in 20 ml Äthanol versetzt und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der graue Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung enthielt etwas metallisches Palladium, konnte jedoch aufgrund ihrer Unlöslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln nicht weiter gereinigt werden.



Analyse:	C	H	N
ber.,	26.36	2.21	18.45
gef.	24.63	2.10	17.12

3.3.2 Chloro(5-nitropyrid-2-yl)amidobis(triäthylphosphin)- platin(II)

Zu 210 mg (0.45 mmol) trans-Hydrido-chlorobis(triäthylphosphin)platin(II) in 40 ml Benzol wurde die Lösung von 74 mg (0.45 mmol) 6-Nitropyridotetrazol in 20 ml Benzol getropft. Während dreistündigen Rührens wurde leichte Gasentwicklung beobachtet, dann die Lösung auf 5 ml konzentriert und gekühlt (-20°C). Die ausgefallenen, gelben Kristalle wurden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.



Analyse:	C	H	N
ber.	33.75	5.66	6.95
gef.	32.80	5.52	7.40

3.3.3 Azido(5-nitropyrid-2-yl-diazo)bis(triphenylphosphin)- platin(II)

Zur Lösung von 515 mg (0.69 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ in 30 ml THF wurde die Lösung von 250 mg (1.45 mmol) 6-Nitropyridotetrazol in 30 ml THF getropft. Nach zweistündigem Rühren wurde die intensiv dunkelrote Lösung auf 10 ml konzentriert, 5 ml Pentan zugegeben und auf -20°C gekühlt. Der tiefviolette Niederschlag wurde abfiltriert und aus THF/Pentan umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{41}H_{33}N_7O_2P_2Pt$ (912,80)

($\nu_{N=N}$: 1600/cm)

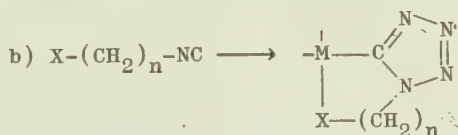
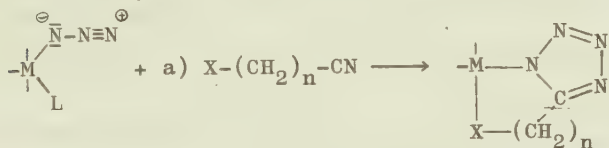
Analyse:	C	H	N
ber.	53.95	3.64	10.74
gef.	52.95	3.63	10.50

Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 ergab ein Produkt von hellerer roter Farbe, in dessen IR-Spektrum die Bande bei 1600/cm nicht mehr vorhanden war.

Frau Gisela Platzen, Fräulein Irene Drotleff und den Herren Otmar Huß und Adolf Nuber danke ich für experimentelle Mitarbeit.

Zusammenfassung

Ausgehend vom Konzept der 1,3-dipolaren Cycloaddition von elektronenarmen Dipolarophilen an den metallkoordinierten 1,3-Dipol $-N=N=N$ werden als Dipolarophile organische Nitrile und Isonitril verwendet, die in ihren Resten R die Donoratome N, P, O und S enthalten. Koordination an das Metall, die zum Teil bei den Heteroatomen N und P beobachtet wird, führt zu neuen Chelatkomplexen:



$n = 1, 2$

$\text{X} = \text{N}, \text{P}$

Folgende funktionelle Nitrile und Isonitril werden eingesetzt:

Aminonitrile des Typs $(\text{RR}')\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

Thionitrile $\text{Ar}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CN}$ und Thiophen-2-carbonitril

Furan-2-carbonitril

Phosphinonitrile $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NC}$

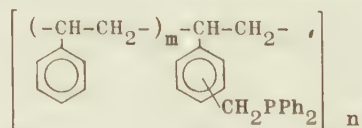
und das Phosphinoisonitril $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NC}$.

Als 1,3-Dipol werden d^8 -Azidometallverbindungen des Rhodiums, Iridiums, Palladiums und Platins verwendet. Die Cycloaddition der offenkettigen und der phenylsubstituierten Aminonitrile

und der Thionitrile erfolgt mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom elektronenziehenden Einfluß ihrer Reste R. Reste mit induktiv oder mesomer elektronenlieferndem Charakter blockieren die Cycloaddition. Bei diesen Nitrilen wird keine Chelatbildung unter Substitution von Triphenylphosphin beobachtet. Selbst das Angebot von leichter substituierbarem Triphenylarsin und von verbrücktem Tetrakisazidobis(triphenylphosphin)dipalladium(II) mit "Phosphindefizit" führt (mit Thiophen-2-carbonitril) nicht zum N,S-gebundenen Chelat, sondern zu mehrkernigen, N,N'-verbrückten Tetrazolatokomplexen.

Die Reaktion von Pyridin-2-carbonitril mit Diazidobis(triphenylphosphin)palladium liefert unter Cycloaddition und Substitution von Triphenylphosphin einen Chelatkomplex. In gleicher Weise reagieren mit Diazidobis(triphenylphosphin)palladium und zum Teil auch mit Azidokomplexen des Platins und Rhodiums die phosphinsubstituierten aliphatischen Nitrile und Isonitril, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{o-CN-C}_6\text{H}_4)$ reagiert nur mit Azidocarbonylbis-(triphenylphosphin)rhodium unter Chelatbildung.

Azidometallkomplexe mit einem polymeren Phosphinliganden



werden aus den analogen Chlorokomplexen erhalten. Die Azidogruppe ist Cycloadditionsreaktionen und Reaktionen mit Kohlenmonoxid zum Isocyanatokomplex zugänglich. Aus den durch Cycloaddition erhaltenen polymeren Tetrazolatokomplexen lassen sich mit Salzsäure 5-, mit Acetylchlorid 2,5-substitu-

ierte Tetrazole gewinnen, die aus dem flüssig-fest-Phasensystem bequem zu isolieren sind. In zyklischer Reaktionsführung lassen sich die anfallenden Chlorokomplexe erneut zu Azido-, diese zu Tetrazolatokomplexen umsetzen, aus welchen wieder Tetrazol abgespalten werden kann.

Weitere Komplexe mit Übergangsmetallen in den Oxidationsstufen 0, 1 und 2 mit polymeren Liganden werden durch Substitution von Triphenylphosphin in monomeren Komplexen oder Additionsreaktion von polymerem Phosphin und durch oxidative Addition von polymerem Benzylchlorid gewonnen.

Das funktionelle Tetrazol Tetrazolo(1,5-a)pyridin reagiert mit Metall(II)- und Metall(0)carbonylkomplexen stets als ringgeschlossenes Tetrazol. Reaktionen aus der tautomeren Imidazidform werden mit 6-Nitropyridotetrazol gefunden: mit Palladiumchlorid unter Bildung von 5-Nitropyrid-2-yl-aminliganden; mit Hydridochlorobis(triäthylphosphin)platin(II) wird die Bildung des 5-Nitropyrid-2-yl-amidoliganden und mit Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) das Entstehen eines Azido- und eines Aryldiazoliganden beobachtet.

1. L.Wöhler und F.Martin, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 50,586(1917).
2. W.Strecker und E.Schwinn, J.prakt.Chem. 152,205(1939).
3. P.Gray, Quart.Rev., Chem.Soc., 17,441(1963).
4. A.D.Yoffe, Developments in Inorganic Chemistry, Vol.1, C.B.Colburn Ed., Elsevier, New York, N.Y. (1966).
5. W.Beck, K.Feldl und E.Schuieler, Angew.Chem. 77,458(1965); 78,267(1966).
6. W.Beck und K.Feldl, Z.Naturforsch. 21b,588(1966).
7. W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler und K.Feldl, Chem.Ber. 100,2335(1967).
8. H.H.Schmidtke und D.Garthoff, J.Amer.Chem.Soc. 89,1317 (1967); Z.Naturforsch. 249,126(1969).
9. K.Dehnicke, Angew.Chem. 79,253(1967).
10. W.Beck und W.P.Fehlhammer, MTP International Rev. of Science, Inorg.Chem., Ser.1, Vol.2, 253-300.
11. P.Kreutzer, K.Schorpp und W.Beck, Z.Naturforsch. 30b, 544(1975).
12. G.H.Palenik, Acta Crystallogr. 17,360(1964).
13. R.Mason, W.Beck et al., Chem.Commun. 496(1971).
14. W.P.Fehlhammer und L.D.Dahl, J.Amer.Chem.Soc. 94,3377(1972).
15. A.Haim und H.Taube, Inorg.Chem. 2,1199(1963).
16. W.Beck und W.P.Fehlhammer, Angew.Chem. 79,146(1967); Int.Ed. 6,169(1967).
17. W.P.Fehlhammer, W.Beck und P.Pöllmann, Chem.Ber. 102,3903 (1969).
18. P.G.Douglas, R.D.Feltham und H.G.Metzger, J.Amer.Chem.Soc. 93,84(1971).
19. B.Kreutzer, P.Kreutzer und W.Beck, Z.Naturforsch. 27b, 461(1972).
20. W.Beck, P.Kreutzer und K.v.Werner, Chem.Ber. 104,528(1971).
21. W.Beck und K.v.Werner, Chem.Ber. 106,868(1973).
22. Z.Dori und R.F.Ziolo, Chem.Rev. 73,247(1973).
23. L.Birkenbach und K.Kellermann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 58, 786(1925).
24. W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann und H.Schächl, Chem.Ber. 102,1976(1969).

25. P.Senise, J.Amer.Chem.Soc. 81,4196(1959).
26. W.Beck, E.Schuieler, P.Pöllmann und W.P.Fehlhammer, Z.Naturforsch. 21b,811(1966).
27. F.Basolo, Coord.Chem.Rev. 3,213(1968).
28. B.R.Hollebone, J.Chem.Soc. (A) 1971,3021.
29. W.Beck, M.Bauder, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann und H.Schächl, Inorg.Nucl.Chem.Letters 4,143(1968).
30. W.Beck und K.v.Werner, Chem.Ber. 104,2901(1971).
31. F.Kröhnke und B.Sander, Z.anorg.allg.Chem. 354,66(1964).
32. R.F.Ziolo und Z.Dori, J.Amer.Chem.Soc. 90,6560(1968).
33. R.F.Ziolo, J.A.Thich und Z.Dori, Inorg.Chem. 11,626(1972).
34. W.P.Fehlhammer, Dissertation, T.H.München (1968).
35. R.Huisgen, Angew.Chem. 75,604(1963); Proc.Chem.Soc.357 (1961); Naturwiss.Rundschau 14,43(1961).
36. R.Huisgen und R.Knorr, Naturwissenschaften 48,716(1961).
37. R.Huisgen, R.Grashey, J.Sauer, The Chemistry of Alkenes, Ed. S.Patai, Kap.11,S. 759, Interscience Publishers 1964.
38. R.Huisgen, L.Möbius und G.Szeimies, Chem.Ber. 98,1138(1965).
39. R.Huisgen, L.Möbius, G.Müller, H.Stangl, G.Szeimies und J.M.Vernon, Chem.Ber. 98,3992(1965).
40. R.Huisgen, R.Knorr, L.Möbius und G.Szeimies, Chem.Ber. 98,4014(1965).
41. R.Huisgen, G.Szeimies und L.Möbius, Chem.Ber. 100,2494(1967).
42. G.L'abbe, Chem.Rev. 69,345(1969).
43. W.Beck, W.P.Fehlhammer, H.Bock und M.Bauder, Chem.Ber. 102, 5657(1969).
44. W.Beck, K.Burger und W.P.Fehlhammer, Chem.Ber. 104, 1816(1971).
45. P.Kreutzer, Ch.Weis, H.Boehme, T.Kemmerich, W.Beck, C.Spencer und R.Mason, Z.Naturforsch. 27b,745(1972).
46. W.Beck und K.Schorpp, Chem.Ber. 108,3317(1975).
47. W.v.Kereszty, German Patent 611 692; Chem.Abstr.29, 5994(1935).
48. P.A.S.Smith, J.M.Clegg, J.H.Hall, J.Org.Chem. 23,524(1958).
49. W.R.Carpenter, J.Org.Chem. 27,2085(1962).
50. R.F.Bleholder und H.Shechter, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2131(1968).

51. W.G.Finnegan, R.A.Henry und R.Lofquist, J.Amer.Chem.Soc. 80,3908(1958).
52. R.Huisgen, J.Sauer, H.J.Sturm und J.H.Markgraf, Chem.Ber. 93,2106(1960).
53. J.S.Mihina und R.M.Herbst, J.Org.Chem. 15,1082(1950).
54. J.S.Thayer, Organometal.Chem.Rev. 1,157(1966).
55. H.Bock, Dissertation, Universität München (1970).
56. H.Boehm, Diplomarbeit, Universität München (1971).
57. K.Burger, Dissertation, Universität München (1972).
58. A.Rosan und M.Rosenblum, J.Organometal.Chem. 80,103(1974).
59. B.Lindenberg, Dissertation, Universität München (1973).
60. O.Stelzer, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol.9, E.J.Griffith, Mc Grayson Ed., John Wiley & Sons, New York.
61. W.Keim, J.Organometal.Chem. 14,179(1969)
62. M.A.Bennett and D.L.Millner, J.Amer.Chem.Soc. 91,6983(1969).
63. M.Green, J.Smith und P.A.Tasker, Inorg.Chim.Acta 5,17(1971).
64. R.Ros, J.Renaud und R.Roulet, J.Organometal.Chem. 104, 393(1976).
65. J.Ch.Weis, Dissertation, Universität München (1972).
66. P.Kreutzer, Dissertation, Universität München (1971).
67. P.E.Garrou und G.E.Hartwell, J.Organometal.Chem. 55,331(1973).
68. M.A.Bennett, G.B.Robertson, P.O.Whimp und T.Yoshida, J.Amer.Chem.Soc. 93,3797(1971).
69. D.H.Payne and H.Frye, Inorg.Nucl.Chem.Letters 9,505(1973).
70. P.R.Brookes und R.S.Nyholm, Chem.Comm. 169(1970).
71. G.P.Schiemenz, Chem.Ber. 99,514(1966).
72. Ch.A.Tolman, Chem.Rev. 77,313(1977).
73. R.B.King und A.Efraty, J.Amer.Chem.Soc. 93,564(1971).
74. L.Malatesta, U.S.Dept. of Commerce, Office Tech.Serv., AD 262 065, 10 (1961); Chem.Abstr. 58,4596(1963).
75. W.Béck, W.P.Fehlhammer und T.Kemmerich, in Vorbereitung.
76. P.M.Treichel, W.J.Knebel und R.W.Hess, J.Amer.Chem.Soc. 93,5424(1971).
77. K.Schorpp, Dissertation, Universität München (1972).
78. T.Kemmerich, Dissertation, Universität München (1975).

79. A.Eckel, R.Huisgen, R.Sustmann, G.Wallbillich, D.Grashey und E.Spindler, Chem.Ber. 100, 2192(1967).
80. N.Wiberg und K.H.Schmid, Angew.Chem. 76, 380(1964);
N.Wiberg und W.Ch.Joo, J.Organometal.Chem. 22, 333, 341(1970)
81. D.A.Redfield, J.H.Nelson, R.A.Henry, D.W.Moore und H.B.Jonassen, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6298(1974).
82. J.H.Nelson, D.L.Schmitt, R.A.Henry, D.W.Moore und H.B.Jonassen, Inorg.Chem. 9, 2678(1970).
83. S.Kanda, Kagaku No Ryoiki, Zokan 1970(90)87.
84. Y.Okamoto, M.Mincer, A.Golubovic und N.Dimond, Nature, Phys.Sci 229, 157(1971).
85. M.G.George und G.F.Hayes, J.Polym.Sci. Polym.Chem.Ed. 14, 475 (1976); Makromol.Chem. 177, 399(1976).
86. C.U.Pittman, Jr., J.Paint Technol. 43, 29(1971).
87. H.G.Biedermann und W.Graf, Chem.Ztg. 98, 563(1974);
99, 460(1975).
88. K.Schorpp, P.Kreutzer und W.Beck, J.Organometal.Chem. 37, 397(1972).
89. R.Schenk und H.Finken, Ann. 462, 267(1928).
90. H.Adkins und G.M.Whitman, J.Amer.Chem.Soc. 64, 150(1942).
91. R.A.Carboni, D.D.Coffmann und E.G.Howard, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2838(1958).
92. I.C.I. German Patent 1.937 232 (1970).
93. A.J.Moffat, J.Catal. 18, 193(1970).
94. H.G.Biedermann, J.Obwandner und K.Wichmann, Z.Naturforsch. 27b, 1332(1972).
95. H.G.Biedermann und W.Graf, Z.Naturforsch. 30b, 226(1975).
96. W.E.Hornby, M.D.Lilly und E.M.Crook, Biochem.J. 107, 669(1968).
97. G.Manecke und H.J.Förster, Makromol.Chem. 91, 136(1966).
98. H.H.Weetall, Science 166, 615(1969).
99. J.Pelz, K.Unverferth und K.Schwetlick, Z.Chem. 14, 370(1974).
100. K.G.Allum, R.D.Hancock, I.V.Howell, S.McKenzie, R.C.Pitkethly und P.J.Robinson, J.Organometal.Chem. 87, 203(1975).
101. R.H.Grubbs und L.C.Kroll, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3062(1971).
102. M.Capka, P.Svoboda, M.Cerny und J.Hetflejs, Tetrahedron Letters 50, 4787(1971).
103. J.P.Collmann, L.S.Hegedus, M.P.Cooke, J.R.Norton, G.Dolcetti und D.N.Marquardt, J.Amer.Chem.Soc. 94, 1789(1972).

104. J.Manassen, Israel J.Chem., Suppl.Proc.Israel Chem.Soc.
8,5(1970).
105. W.O.Haag und D.D.Whitehurst, Belg.Patent 721 686 (1969).
106. V.Bazant, M.Capka, M.Cerny, J.Hetflejs und P.Svoboda,
CSSR Patent PV 6743-71.
107. P.Svoboda, M.Capka, V.Chvalovsky, V.Bazant, J.Hetflejs,
H.Jahr und H.Pracejus, Angew.Chem., Int.Ed., 12,153(1972);
CSSR Patent 6397-71.
108. C.U.Pittman, Jr., L.R.Smith und R.M.Hanes,
J.Amer.Chem.Soc. 97,1742(1975).
109. K.Issleib und A.Tschach, Chem.Ber. 92,1118(1959).
110. U.Nagel, Dissertation, in Vorbereitung.
111. R.L.Lazcano und J.E.Germain, Bull.Soc.Chim. 1869(1971).
112. W.O.Haag und D.D.Whitehurst, Fr.Pat. 1 583 594 (1968).
113. K.G.Allum und R.D.Hancock, Ger.Offen. 2 022 488 (1970);
Proc. 5th Int.Congr.Catal., Palm Beach (1972),
North Holland (1973), 30,477.
114. B.P. Co Ltd., British Patent 1 295 674(1972).
115. H.S.Bruner und J.C.Bailar, Jr., J.Amer.Oil Chem.Soc.
49,533(1972); Inorg.Chem. 12,1465(1973).
116. R.A.Bauer und F.Basolo, Inorg.Chem. 8,2231(1969).
117. K.Bowman und Z.Dori, Inorg.Chem. 9,395(1970).
118. W.Beck, R.Hofer, J.Erbe, H.Menzel, U.Nagel und G.Platzen
Z.Naturforsch. 29b,567(1974).
119. J.P.Collman, M.Kubota und J.W.Hosking, J.Amer.Chem.Soc.
89,4809(1967).
120. H.Werner, W.Beck und H.Engelmann, Inorg.Chim.Acta 3,
331(1969).
121. R.Ugo, Coord.Chem.Rev. 3,319(1968).
122. J.Halpern, Accounts Chem.Res. 3,386(1970).
123. G.O.Evans, C.U.Pittman, R.McMillan, R.T.Beach und R.Jones,
J.Organometal.Chem. 67,295(1974).
124. R.Ugo, A.Pasini, A.Fusi und S.Cenini, J.Amer.Chem.Soc.
94,7364(1972).
125. L.Vaska und J.W.Diluzio, J.Amer.Chem.Soc. 83,2784(1961);
84, 679(1962);
88,5325(1966).

126. J.P.Birk, J.Halpern und A.L.Pickard, J.Amer.Chem.Soc. 90,4491(1968).
127. J.P.Birk, J.Halpern und A.L.Pickard, Inorg.Chem. 7,2672(1968).
128. Y.Takahashi, T.Ito, S.Sakai und Y.Ishii, Chem.Comm. 1065(1970).
129. N.G.Connelly, Inorg.Chim.Acta Rev. 47(1972).
130. H.Soling und R.W.Asmussen, Acta Chem.Scand.11,1534(1957).
131. W.Hieber und R.Nast, Z.anorg.allg.Chem. 244,23(1940).
132. B.F.G.Johnson und K.H.Al Obaidi, Inorg.Synth.12,264(1970).
133. B.F.G.Johnson, J.Chem.Soc.(A), 475(1967).
134. W.Hieber und R.Marin, Z.anorg.allg.Chem. 240,241(1939).
135. W.Hieber und R.Kramolowsky, Z.anorg.allg.Chem.321,94(1963).
136. G.Booth und J.Chatt, J.Chem.Soc. 2099(1962).
137. B.F.G.Johnson und J.A.McClevarty, Progr.Inorg.Chem. 7,277(1966).
138. T.Biano, M.Rossi und L.Uva, Inorg.Chim.Acta 3,443(1969).
139. F.A.Cotton und B.F.G.Johnson, Inorg.Chem. 3,1609(1964).
140. A.Jahn, Z.anorg.allg.Chem. 301,301(1959).
141. W.P.Griffith, J.Lewis and G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 775(1961).
142. W.Hieber und K.Heinicke, Z.anorg.allg.Chem. 316,305(1962).
143. W.Hieber und I.Bauer, Z.Naturforsch. 16b,556(1961); Z.anorg.allg.Chem. 321,107(1963).
144. W.Beck und M.Bauder, Chem.Ber. 103,583(1970).
145. W.Beck, M.Bauder, G.La Monica, S.Cenini und R.Ugo, J.Chem.Soc.(A) 113(1971).
146. W.Beck, W.Rieber, S.Cenini, F.Porta und G.La Monica, J.C.S. Dalton 298(1974).
147. S.Cenini, M.Pizzotti, F.Porta und G.La Monica, J.Organometal.Chem. 88,237(1975).
148. G.La Monica, S.Cenini, F.Porta und M.Pizzotti, J.C.S. Dalton 1777(1976).
149. S.Cenini und G.La Monica, Inorg.Chim.Acta 18,279(1976).
150. J.P.Collman, M.Kubota, J.-Y.Sun und F.Vastine, J.Amer.Chem.Soc. 89,169(1967).
151. L.A.P.Kane-Maguire, P.S.Sheridon, F.Basolo und R.G.Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 92,5685(1970).

152. B.C.Lome, J.W.McDonald, F.Basolo und R.G.Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 94,3786(1972).
153. E.Körner v.Gustorf und R.Wagner, Angew.Chem., Int.Ed., 10,910(1971).
154. H.Reimlinger, Chem.Ber. 103,1900(1970).
155. J.H.Boyer und E.J.Miller, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 81, 4671(1959).
156. D.W.Allen, D.J.Buckland und I.W.Nowell, J.Chem.Soc., Perkin Trans.II, 13,1610(1976).
157. R.Gleiter und R.Hoffmann, Tetrahedron 24,5899(1969).
158. R.Fargher und R.Furness, J.Chem.Soc. 105,688(1915).
159. J.H.Boyer, D.J.McCane, W.J.McCarville und A.T.Tweedle, J.Amer.Chem.Soc. 75,5298(1953).
160. K.v.Fraunberg, Dissertation, Universität München (1970).
161. H.B.Jonassen, J.D.Terry und A.D.Harris, J.Inorg.Nucl.Chem. 25,1239(1963).
162. R.D.Holm und P.L.Donnelly, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1887(1966).
163. L.L.Garber und C.H.Brubaker, J.Amer.Chem.Soc.90, 309(1968).
164. L.L.Garber, L.B.Sims und C.H.Brubaker, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 90,2518(1968).
165. C.H.Brubaker, J.Amer.Chem.Soc. 82,82(1960).
166. A.J.Popov, Coord.Chem.Rev. 4,463(1969).
167. A.D.Harris, H.B.Jonassen und R.D.Archer, Inorg.Chem. 4,147(1965).
168. H.L.Schläfer und G.G.Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad.Verlagsges. (1967).
169. W.Strohmeier und F.J.Müller, Chem.Ber. 102,3608(1969).
170. J.Ch.Weis und W.Beck, J.Organometal.Chem. 44,325(1972).
171. W.Hieber, W.Beck und G.Braun, Angew.Chem. 72,795(1960).
172. W.Beck, A.Mielert und E.Schier, Z.Naturforsch. 24b,936(1969).
173. W.Beck, J.Erbe, M.Pizzotti, S.Cemini und F.Porta, J.Chem.Soc., im Druck.
174. K.v.Fraunberg und R.Huisgen, Tetrahedron Letters, 2599(1969).
175. M.Dekker und G.R.Knox, Chem.Comm. 1271(1968).

176. R.J.Doedens, Chem.Comm. 1271(1968).
177. S.Otsuka und A.Nakamura, Inorg.Chem. 7,2542(1968).
178. G.W.Parshall, J.Amer.Chem.Soc. 87,2133(1965).
179. S.Cenini, R.Ugo und G.LaMonica, J.Chem.Soc.(A) 3441(1971).
180. M.Bauder, Dissertation, T.H.München (1969).
181. S.Cenini und R.Ugo, J.Chem.Soc. (A) 3341(1971).
182. G.G.Mather, G.J.N.Rapsey und A.Pidcock,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 9,567(1973).
183. M.Keubler, persönliche Mitteilung.
184. R.Dijkstra und H.J.Backer, Rec.Trav.Chim. 73,569(1954).
185. H.Menzel, Dissertation, Universität München (1977).

L e b e n s l a u f

Jürgen Erbe, geb. am 28.12.1945 in Schramberg

Eltern Elisabeth, geb. Ruthig und Günter Erbe

1952 - 1956 Volksschule

1956 Eintritt in das Gymnasium

1965 Abitur am Schubartgymnasium Aalen

1965 Studium der Chemie an der Universität München

April 1968 Diplomchemikervorprüfung

April 1972 Diplomchemikerhauptprüfung

April 1973 Abschluß der Diplomarbeit unter Leitung
von Prof.Dr.W.Beck

seit Mai 73 Doktorarbeit am Institut für Anorganische
Chemie der Universität unter derselben
Leitung

seit 1974 Verwalter einer wissenschaftlichen Assisten-
tenstelle

